ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 NOVEMBRE 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **C. J. Gorter**, Directeur du Laboratoire Kamerlingh Onnes, vice-président de l'Académie royale de Hollande, qui assiste à la séance.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la transmission d'un caractère héréditaire dans les générations successives.* Note de M. **Émile Borel**.

Esquisse d'une étude statistique de la répartition d'un caractère chromosomique ou conventionnel dans des générations successives d'une population stationnaire.

D'après la théorie de l'hérédité généralement admise, il y a une chance sur deux pour qu'un chromosome déterminé de l'un des parents soit transmis à l'un des enfants. Il en est de même pour ce caractère conventionnel qu'est le nom de famille, que le père transmet à ses fils et non à ses filles mariées (1). Si l'on considère, pour simplifier, une population stationnaire (2), on voit immédiatement que le nombre moyen des individus possédant un chromosome déterminé (ou un même nom de famille) reste le même dans les générations successives.

---

(1) Nous admettons, bien que cela ne soit pas rigoureusement exact, que la probabilité est la même pour les naissances masculines et féminines; il faudrait, d'ailleurs, pour être rigoureux, introduire la probabilité pour que le fils ou la fille arrive à l'âge adulte et puisse lui-même avoir des descendants.

(2) Cette hypothèse est moins arbitraire qu'elle ne le paraît; sur l'ensemble du globe et au cours des siècles, la population ne peut augmenter que très lentement; si elle doublait en un siècle (ce qui a été effectivement constaté pour certaines régions), elle serait multipliée par un million en vingt siècles, ce qui est aussi absurde dans l'avenir que dans le passé.

Si cependant on considère une population de quelques millions d'hommes dont chacun aurait un nom de famille différent, il est évident qu'en raison des fluctuations que prévoit le calcul des probabilités, une proportion importante de ces noms s'éteint assez rapidement, tandis que la fréquence de ceux qui ne s'éteignent pas tend naturellement à augmenter. On arriverait même, si l'on traitait le problème abstraitement, sans tenir compte de la brièveté relative de la durée de l'espèce humaine, à cette conclusion singulière, qu'au bout d'un temps très long, un seul nom de famille subsisterait pour tous les hommes d'une même nation, sinon du monde entier. Mais si l'on veut rester dans les limites du possible et du réel, on devra se borner à l'étude d'un petit nombre de siècles, disons de moins d'une centaine de générations, en comptant, pour fixer les idées, trois générations par siècle.

Le problème peut alors se poser sous la forme suivante, en admettant, pour simplifier, que chaque couple a plusieurs enfants, parmi lesquels deux seulement vivent assez longtemps pour procréer à leur tour. Cette hypothèse simplificatrice donnera des résultats exacts, en moyenne, c'est-à-dire des probabilités s'appliquant à un très grand nombre de groupes analogues au groupe étudié.

Nous considérons donc un petit nombre n d'hommes adultes, mariés, et portant le même nom de famille (ou possédant tous un même chromosome déterminé); on pourra calculer, pour chaque valeur de n, ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots$) la probabilité P_k^n pour que, au bout d'une, deux, trois, quatre générations, le nombre des hommes portant ce nom de famille ait une valeur donnée k, qui pourra être zéro. Comme nous l'avons dit, on admettra que chacun des n hommes de la première génération a seulement deux enfants arrivant à l'âge de procréer (nous ne tenons pas compte des autres enfants) et chacun des deux a des chances égales d'être un garçon ou une fille. Il en sera de même pour les générations suivantes. Il est évident que l'on a, avec ces hypothèses :

$$P_0^1 = \frac{1}{4}, \qquad P_1^1 = \frac{1}{2}, \qquad P_2^1 = \frac{1}{4},$$

$$P_0^2 = \frac{1}{16}, \qquad P_1^2 = \frac{4}{16}, \qquad P_2^2 = \frac{6}{16}, \qquad P_3^2 = \frac{4}{16}, \qquad P_4^2 = \frac{1}{16}, \qquad \ldots.$$

Tels sont les résultats pour la première génération. Si l'on désigne par la lettre Q les probabilités pour la seconde génération, on aura, par exemple

$$Q_0^2 = P_0^2 + P_1^2 P_0^1 + P_2^2 P_0^2 + P_3^2 P_0^3 + P_4^2 P_0^4,$$
$$Q_1^2 = P_1^2 P_1^1 + P_2^2 P_1^2 + P_3^2 P_1^3 + P_4^2 P_1^4.$$

On voit que les calculs sont simples, mais deviendraient rapidement assez pénibles.

Il serait intéressant de rechercher s'il est possible d'abréger ces calculs et de trouver des formules simples pour certains des coefficients de probabilité.

Je me bornerai à donner quelques valeurs des coefficients Q de la seconde génération

$$Q_0^1 = \frac{5^2}{2^6}; \quad Q_0^2 = \frac{5^4}{2^{12}}; \quad Q_0^3 = \frac{5^6}{2^{18}}; \quad Q_0^4 = \frac{5^8}{2^{24}}; \quad \ldots$$

$$Q_1^1 = \frac{5}{2^4}; \quad Q_1^2 = \frac{5^3.2}{2^{10}}; \quad Q_1^3 = \frac{5^5.3}{2^{16}}; \quad Q_1^4 = \frac{5^7.4}{2^{22}}; \quad \ldots$$

$$Q_2^1 = \frac{7}{2^5}; \quad Q_2^2 = \frac{2.11.5^2}{2^{11}}; \quad Q_2^3 = \frac{3.15.5^4}{2^{17}}; \quad Q_2^4 = \frac{4.19.5^6}{2^{23}}; \quad \ldots$$

Les raisons pour lesquelles les dénominateurs sont des puissances de 2 sont évidentes; mais la présence des puissances de 5 aux numérateurs est moins aisément explicable.

Les résultats obtenus pourraient être utilisés pour l'étude de la fréquence des divers noms de famille dans une grande ville, dans un pays et dans les pays voisins et, par voie de conséquence, des déplacements de populations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le diphénylnaphtacène péri.*

Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, **André Étienne** et **Jean Jolly**.

La réduction du dichloro-10.11 diphényl-9.12 naphtacène conduit au chloro-10 diphényl-9.12 naphtacène, au diphényl-9.12 naphtacène (isomère péri) ainsi qu'à son dihydrure. On compare le spectre ainsi que le photooxyde du diphénylnaphtacène péri, à ceux des 2 isomères dia et antio déjà connus.

Dès que nous avons eu entre les mains ([1]) le dichloro-10.11 diphényl-9.12 naphtacène, I, nous nous sommes préoccupés d'éliminer les deux chlores en vue d'obtenir pour la première fois un hydrocarbure naphtacénique ayant en péri deux restes hydrocarbonés, en l'espèce deux phényles.

Un premier chlore est facilement et nettement remplacé par l'hydrogène sous l'action du zinc en acide acétique. Le dérivé monochloré, II, ($C_{30}H_{19}Cl$), obtenu ainsi avec de hauts rendements, se présente en feuillets brillants orangés, F_{inst} 202-203°. Il donne des solutions colorées à fluorescence verte, offrant le système habituel des bandes d'absorption dans le visible avec quatre maxima : 4195, 4470, 4755, 5080 Å (en benzène).

Le deuxième chlore ne part que plus difficilement et il n'est pas attaqué dans les conditions indiquées ci-dessus. On a réussi à l'éliminer par le couple zinc-cuivre en alcool ([2]), mais alors l'action hydrogénante est difficile à arrêter au premier stade et le diphénylnaphtacène, III, résultant, est fortement souillé d'hydrure incolore. Dans ces conditions, on a renoncé à préparer

(*) Séance du 29 octobre 1951.

([1]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Jolly, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 5; J. Jolly, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1072.

([2]) F. Straus, *Liebigs Annalen Chem.*, 342, 1905, p. 238.

directement le naphtacène; on le forme en retour par déshydrogénation de l'hydrure.

Le dihydrure ($C_{30}H_{22}$) cristallise du cyclohexane en tables incolores, F_{inst} 199-200°. Nous n'avons pas les éléments d'un choix, pour la structure de ce corps, entre les deux formules, IV et V, correspondant à une isomérie antio-dia. Son spectre (*fig.* 1), comparé à celui du photooxyde, VI, nous permet seulement de confirmer la structure dihydrogénée.

Pour atteindre l'hydrocarbure, III, objet final du travail, on déshydrogène l'hydrure par la litharge à 305°. Le diphényl-9.12 naphtacène, ($C_{30}H_{20}$), III, ainsi obtenu, présente le phénomène de dimorphisme : il cristallise du cyclohexane, soit en aiguilles jaunes, F_{inst} 258-259°, soit en prismes orangés offrant un double point de fusion (1re F_{inst} 242°, suivie de recristallisation, puis d'une 2e F_{inst} 259°). Ses solutions, fortement fluorescentes, présentent quatre maxima d'absorption : 4125, 4380, 4650, 4960 Å.

Ce corps représente le dernier des trois isomères prévus par la théorie, pour les mésodiphénylnaphtacènes, les deux autres étant, dans l'ordre de leur découverte, l'isomère dia ([3]), VIII, et l'isomère antio ([4]), VII. Tous les trois se ressemblent d'une manière étonnante par leurs couleurs, leurs spectres d'absorption (en benzène) (*fig.* 2) et leurs propriétés photochimiques; on note toutefois un léger décalage (30 Å environ) vers les grandes longueurs d'onde en faveur du nouvel isomère ([5]).

La photooxydation en sulfure de carbone, très rapide comme celle des deux autres, donne un photooxyde ($C_{30}H_{20}O_2$), VI, incolore, fondant instantanément à 230°-232°, mais explosant à 155° sans dégagement gazeux, quand il est chauffé lentement. Il se comporte ainsi comme ses isomères, démontrant, une fois de plus, que la présence d'atomes d'hydrogène sur les mésosommets est une entrave à la libération de l'oxygène.

Observons en terminant que ce mode tout à fait exceptionnel d'obtention d'hydrocarbures naphtacéniques bisubstitués en péri ne tire d'intérêt que de sa signification théorique ([1]), car il est bien trop limité dans ses possibilités pour une préparation pratique. Fort heureusement, nous disposons maintenant, pour accéder aux corps de cette sorte, d'une méthode régulière, tout autre, dont la publication est en cours ([6]).

MYCOLOGIE. — *Le nouvel ordre des Gloeohaustoriales.* Note de M. ROGER HEIM.

En collaboration avec M. H. Buchli ([1]), nous avons signalé l'existence d'un Champignon conidiosporé attaquant le Termite du Saintonge dans la région de La Rochelle et fourni quelques indications sur le comportement de ce parasite pour lequel nous avons créé le genre *Antennopsis* Heim. Nous avons montré, avec M. H. Buchli, le triple effet du parasite sur l'Insecte qu'il affaiblit et dont il ralentit les mouvements, dont il rend la mue difficile, enfin qu'il gêne dans ses déplacements par suite de la sécrétion par les cellules fongiques d'une substance muqueuse qui forme un enduit visqueux au contact duquel les divers organes des Termites se collent l'un à l'autre.

Rappelons que ce Champignon, *Antennopsis gallica* Heim et Buchli, comporte essentiellement une paire de colonnettes subrectilignes, atteignant 100-140 μ (et jusqu'à 185 et même 215 μ) de haut, formées de l'étagement de cellules cylindracées, dont le nombre peut

---

([3]) CH. DUFRAISSE et M. LOURY, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1673.
([4]) CH. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.*, (5e série), 3, 1936, p. 1894.
([5]) Les spectres ont été déterminés tous les trois, dans les mêmes conditions, au spectrophotomètre enregistreur Cary.
([6]) CH. DUFRAISSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2061.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 277.

atteindre 40, à membrane épaisse et brune, larges de 4–5,5 μ; chacune de ces files cellulaires est terminée par une tête sporifère plus large (8-15 μ), septée transversalement en une dizaine de loges (très rarement jusqu'à 19). Ces *colonnettes conidifères*, simples, exceptionnellement bifides, sont toujours jumelées mais indépendantes, chacune d'elles émanant de l'une des deux cellules centrales de *capsules haustoriales* ellipsoïdes aiguës, tétraloculaires, de taille relativement constante (21-26 $\times$ 8-9 μ), adhérant fortement au revêtement de l'Insecte par un subiculum plan formant ventouse. Aucune altération d'ordre histologique n'est décelable. L'épaisseur des membranes n'autorise guère la mise en évidence des noyaux, qui sont très petits, difficilement discernables, probablement au nombre de un par cellule.

Si ce Champignon, en raison de la définition artificielle des Hyphomycètes, semblerait devoir être inclus dans ce vaste tiroir, quelques particularités remarquables le distinguent des Hyphales et, plus précisément, des Dématiées auxquelles la coloration membranaire des conidiophores et des conidies inciterait à le rattacher.

Tout d'abord, le Champignon ne montre aucun élément mycélien, ni interne au support, ni superficiel, et les conidies semblent rebelles à la germination. Par contre, il est caractérisé par la haute différenciation organique d'un élément dont la nature et la signification nous apparaissent très particulières : la *capsule haustoriale*, de forme biogivale, toujours tétraloculaire, à épaisse membrane brune, et qui semble assimilable à une spore d'un type adaptatif très spécial. Cette capsule, avant de choir selon sa plus grande surface sur le corps de l'Insecte, rappelle un ellipsoïde dont les deux pôles ont la même valeur; et ils la garderont. Le contact avec le tégument du Termite provoque la formation par réaction tropique d'une mucosité et d'une auréole, sensible au bleu coton, autour de la spore non pigmentée, à membrane simple et fortement colorable aux bleus acides; ensuite le subiculum adhésif se précise. Avant même que la tégumentation de la capsule soit achevée ou même perceptible, les deux cellules *centrales* entrent en germination, plus ou moins synchroniquement, par un large pore préexistant, ce qui élimine un rapprochement avec des ascospores de Laboulbeniales. Les larges filaments émis se pigmentent rapidement, avant même les capsules; leurs cellules basales, régulièrement lagéniformes, montrant une épaisse membrane fortement pigmentée. Ainsi cette spore, d'origine extérieure à l'Insecte, apparaît préadaptée, par ses caractères de symétrie et son pouvoir adhésif, à son futur support, c'est-à-dire aux conditions de vie entomophage d'une partie au moins du cycle de l'espèce.

L'ensemble de ces particularités nous amène à rapprocher ce Champignon d'un groupe de formes entomophages que Thaxter a décrites et figurées, les plaçant parmi les Hyphomycètes ([2]).

([2]) R. Thaxter, *The Botan. Gaz.*, 58, n° 3, pl. XVI-XIX, 1914, p. 235-252.

L'*Hormiscium myrmecophilum* de Thaxter comprend des files cellulaires se fragmentant et proliférant comme l'*Antennopsis*, mais ici on n'observe ni conidies terminales, ni haustorie différenciée. La base du Champignon, opaque et indurée, est peu adhérente au tégument, ce qui incite Thaxter à s'étonner du succès de cette fixation, « étant donné la propreté des *Pseudomyrmex* attaqués ». La présence de quelque sécrétion visqueuse produite vraisemblablement par les hyphes en paraît l'explication. Ce Champignon, s'il rappelle les Dématiées des genres *Hormiscium* et *Hirudinaria*, évoque aussi les filaments de Rhodophycées du groupe des *Chantransia*, comme l'*Acrochætium subpinnatum*. Thaxter les avait déjà rapprochées des chaînes cellulaires du genre *Cladophora*. Mais il s'agit là d'une simple similitude morphologique.

Le genre *Chantransiopsis* Thax., sur Staphilinides, est aussi proche de l'*Antennopsis* malgré l'absence de pigment, les ramifications des colonnettes, les conidies simples (pareillement terminales), la base pédiforme, épaisse, noire, mal différenciée, rappelant celle des Laboulbeniales. Les spores, qui ressemblent à celles des Mucédinées des genres *Monosporium* et *Ophiocladium*, possèdent une exospore gélifiable dont le mucus autorise l'adhésion facile au support et elles naissent successivement par voie endogène, laissant à leur base une collerette. Le stipe, crustacé-noir, s'enfonce dans le corps même de l'Insecte. Une certaine analogie rapproche ces Champignons, notamment le *Chantransiopsis decumbens* Thax., de certains *Acrochætium*, comme l'*Acr. Dasyæ*, pareillement asexué.

Dans le genre *Muiaria* Thax., sur Diptères, les houppettes de filaments bruns produisent des dictyospores brunes rappelant les conidies de *Macrosporium* parmi les Hyphomycètes Dématiées, mais aussi les sporanges pluriloculaires de certaines Phæophycées du genre *Ectocarpus*. Thaxter a signalé que la rupture du conidiophore conduit à une nouvelle prolifération endogène produisant une spore de seconde génération, elle-même suivie par de nouvelles et successives conidies. Ce mode de prolifération est, en somme, commun à ces divers genres, décrits par Thaxter, et à l'*Antennopsis*. On pourrait le rapprocher du mode de formation endogène des files cellulaires stériles, assimilées à des poils, qu'offrent certaines Phæophycées. Il rappelle encore le mode de division des cellules dans les filaments d'*Œdogonium*, où subsiste un emboîtement de collerettes dérivant pareillement d'une formation d'origine interne des nouvelles cellules. Mais ces vagues ressemblances supporteraient mal un plus intime rapprochement. Plus vraisemblable serait la supposition d'une parenté avec les Laboulbeniales, dont les *Muiaria* notamment, à cône d'implantation comparable, seraient des formes incomplètes.

Enfin, le genre *Muiogone* de Thaxter, sur *Chromopterus*, porte des conidies que celui-ci a rapprochées des phæodictyospores des *Sporodesmium*

parmi les Dématiées, mais qui ne sont pas non plus sans analogie avec les sporanges de nombreux *Ectocarpus*.

De cette étude, on peut conclure que les genres *Chantransiopsis*, *Muiaria*, *Muiogone*, et l' « *Hormiscium* » myrmécophile, possèdent en commun avec le genre *Antennopsis* un remarquable mécanisme de rupture et un mode d'endoformation des cellules constituant les conidiophores rigides, de même que la sécrétion d'un mucus dont l'effet est indirectement pernicieux pour la vitalité de l'Insecte. Le rattachement de ces parasites entomophages aux Hyphales reste fort discutable. Mais, parmi eux, l'*Antennopsis*, par la présence d'une spore basale aberrante à rôle d'haustorie, et d'une paire de colonnettes terminales conidioïdes peut-être assimilables à deux sporocystes pluriloculaires comparables au sporange terminal de filaments dressés du thalle de certaines Algues Sphacélariacées, s'éloigne plus encore des Hyphomycètes comme des Laboulbeniales. Ses caractères exceptionnels justifient son intégration dans un nouvel Ordre, celui des Gloeohaustoriales.

Quoique séparables de l'ensemble des formes décrites par Thaxter, les Gloeohaustoriales ont de commun avec celles-ci les traits accusés et remarquables d'une adaptation structurale à des conditions de vie parasitaire mobile : mécanisme de prolifération de la membrane interne mise à nu, apte à renouer la faculté de régénération de la colonnette filamenteuse, équivalente à un conidiophore et fréquemment mutilée, sécrétion de mucus autorisant le succès du processus parasitaire et, par ricochet, accélérant la décrépitude de l'Insecte.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur l'hydrogénation des cétones éthyléniques en cétones saturées.* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert**, **Hans Gunther Eggert** et **Philippe Thomas**.

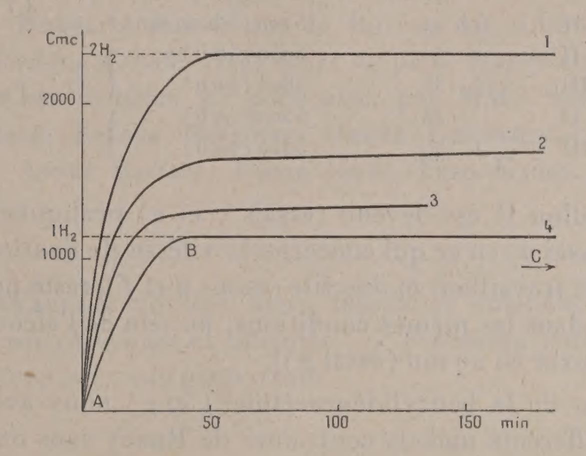
Les meilleurs rendements en cétones saturées s'obtiennent en travaillant dans le dichloréthane sous l'influence du nickel de Raney.

Dans de précédentes Notes ([1]), l'un de nous et divers collaborateurs sont parvenus à cette conclusion que, par des traitements convenables, les nickels de Raney peuvent plus ou moins conserver leur activité en ce qui concerne l'hydrogénation des liaisons doubles et perdre plus ou moins fortement leur aptitude à l'hydrogénation du groupe carbonyle. Nous faisons connaître ici la suite de ces recherches.

(*) Séance du 5 novembre 1951.

([1]) R. Cornubert et J. Phélisse, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1131; 229, 1949, p. 460; R. Cornubert, Cl. Kaziz et Ph. Thomas, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1166.

1. H. G. E.. — Pour des raisons qui seront précisées ultérieurement, nous avons été amenés à hydrogéner la dibenzylidène acétone au sein du dichloréthane; nous avons ainsi observé que l'hydrogénation s'arrête totalement après la fixation de $2H_2$; si l'on élimine la cétone saturée à l'état d'oxime, on ne trouve que 1 % d'alcool saturé. Des diagrammes similaires avec branche horizontale ont été notés avec la benzylidèneméthyl benzylcétone et la benzylidène benzylacétone. Il en est encore ainsi avec la benzylidène acétophénone pour laquelle on décèle la même teneur en alcool saturé (1,5 %) tant en B en 37 mn qu'en C au bout de 800 mn (*voir* le schéma : matière 10 g, solvant 100 cm³, catalyseur C 20.12 [2] de 25 g d'alliage; courbes : 1, dans l'alcool; 2, dans l'alcool contenant 0,5 g $CHCl_3$; 3, dans l'alcool additionné de 1,5 g $CHCl_3$; 4, dans le dichloréthane).



2. Ph. T. — A. Le même type de courbe a été obtenu dans le dichloréthane avec la benzylidène acétone (mat. 30 g, catalyseur C 20.12 de 30 g d'alliage) sur laquelle nous poursuivions des études comparatives vis-à-vis de divers catalyseurs freinant l'hydrogénation du carbonyle; ici encore on note une branche horizontale BC avec teneur identique en alcool aux points B et C (essais *b* et *c*); d'ailleurs 30 g de benzylacétone, traités de la même manière, n'ont fixé que 50 cm³ d'hydrogène en 24 h, ce qui a fait déceler 0,4 % d'alcool saturé.

Les toutes premières expériences ont été réalisées avec un dichloréthane technique que nous appellerons I; mais la reconstitution de nos réserves en ce corps nous ayant mis en possession d'un produit industriel d'une autre origine que nous dénommerons II, nous n'avons pas tardé à constater des différences entre les deux échantillons; aussi nous sommes-nous procuré un troisième dichloréthane commercial III qui s'est révélé très voisin du deuxième échantillon.

(²) C'est-à-dire issu d'alliage AN **20** (à 20 % de nickel), lavé 12 fois à l'eau.

Il semble que cette différence soit due à une impureté contenue dans les dichloréthanes II et III; en effet avec l'échantillon I, on n'obtient pas une branche rigoureusement horizontale mais légèrement ascendante. Toutefois si un catalyseur travaille plusieurs fois dans le dichloréthane I, on observe aussi une branche horizontale. De plus les échantillons II et III, mis en présence de nickels de Raney et d'hydrogène (sans matière) et récupérés, permettent une fixation beaucoup plus rapide de 1 H_2 sur la benzylidèneacétones, mais en engendrant encore une horizontale après la fixation d'une molécule d'hydrogène (essais *e* et *f*).

Essai.	$C_2H_4Cl_2$.	1 H_2 = 5000 cm^3 fixé en	cm^3 d'hydrogène fixés à l'arrêt volontaire en		Alcool saturé %.
a..........	I	41 mn	5800 (24 h)	à 1 H_2	1,8
b..........	II	3 h 29	5100 (3 h 29 mn)		1,2
c..........	II	1 50	5050 (48 h)	à l'arrêt	1,2
d..........	III	4 35	5800 (41 h)		1,2
e..........	II	36	5500 (29 h)		3,9
f..........	III	1 09	5250 (28 h)		0,9

Ainsi l'échantillon II est devenu (essais *c* et *e*) pratiquement identique à l'échantillon I (essai *a*) en ce qui concerne la vitesse de fixation, mais l'échantillon III, bien que travaillant moins vite (essais *d* et *f*), reste préférable à cause de sa sélectivité [dans les mêmes conditions, au sein de l'alcool, une molécule d'hydrogène est fixée en 27 mn (essai *g*)].

B. Dans le cas de la benzylidèneacétone (30 g) nous avons comparé la sélectivité des différents nickels contraints de Raney sans oublier celle d'un nickel formique; les résultats ont été les suivants :

Essai.	Solvant (100 cm^3).	C 20.12 de 30 g AN 20.	1 H_2 atteint en	Cm^3 d'hydrogène fixés à l'arrêt en	Alcool saturé % à 1 H_2.	Alcool saturé % à l'arrêt.
g....	Alcool	Ordinaire	27 mn	9800 (7 h 30 mn)	3	100
h....	II	»	2 h	5050 (48 h)	1,2	1,2
i.....	Alcool	Enflammé	40 h 40 mn	5500 (96 h)	1	2,3
j....	»	Carbonique	40 mn	9900 (8 h)	2,5	100
k....	»	Ébouillanté 5 h	31 mn	9900 (20 h)	2,7	100
l.....	»	» 21 h	34 mn	9900 (7 h)	–	100
m....	»	Ord. (de 1 g AN 20)	26 h	5400 (72 h)	–	2,1
n....	»	Ni formique (t : 65-70°)	8 h	5000 (8 h)	1,8	–

Ceci montre l'action particulièrement sélective du dichloréthane; toutefois la répétition d'un essai déterminé conduit à l'observation de temps pouvant être très variables pour la fixation d'une molécule d'hydrogène (pouvant aller du simple au double, essais *b* et *c*), mais en fournissant toujours une branche horizontale après la fixation de cette molécule.

Il convient de noter encore qu'un catalyseur carbonique n'a plus d'effet de contrainte quand on le fait travailler sur 30 g de benzylidène acétone (essai *j*), alors qu'il en présente très nettement un quand il n'y a que 2 g de matière à transformer.

M. **Louis Blaringhem** rend compte des Cérémonies du deuxième centenaire de l'**Académie des Sciences de Göttingen** où il représentait l'Académie, et donne lecture de l'adresse qu'il a déposée au nom de l'Institut de France, d'accord avec les délégués des Académies des Inscriptions et belles lettres et des Sciences morales et politiques.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau un volume paru dans la collection des *Réunions d'études et de mises au point* tenues sous sa présidence et intitulé : *Les accélérateurs de particules*, par MM. Stanislas Winter, Jean de Beauregard, Eugène Nageotte, Pierre Lapostolle, Bernard Kwal, Pierre Debraine, André Bariaud, Roger Jouty, Théo Kahan, Claude Magnan, Paul Chanson.

M. **Thomas Wallace** adresse deux fascicules émanant du *IIe Congrès mondial des engrais chimiques* et intitulés : 1° *Fertilising with trace elements*; 2° *Fertilising of fruit trees and berry fruits*.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Émile Borel** : Frank Yates. *Méthodes de sondage pour recensements et enquêtes*;

par M. **Pierre-Paul Grassé** : 1° *Les conditions écologiques et le peuplement des vases d'eau douce*, par Franklin Pierre; 2° *Les associations végétales du Massif de Sainte-Victoire*, par R. Nègre.

PLIS CACHETES.

M. **Antoine Lubrano** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 23 avril 1951 et enregistré sous le n° 12826.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient la description d'une roue éolienne et d'une roue hydraulique.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

DÉSIGNATIONS.

M. **Roger Heim** est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie qui aura lieu le 21 novembre à la Faculté de Médecine de Paris, pour célébrer le soixante-quinzième anniversaire de la reconnaissance d'utilité publique de l'**Association française pour l'avancement des sciences.**

CORRESPONDANCE.

Le Grand Chancelier et le Recteur de l'**Université Laval**, à Québec, annoncent à l'Académie la célébration, en 1952, du Centième anniversaire de la fondation de cette Université.

L'Académie est informée de la création, par M. **B. Patnaik**, de Tulsipur, Cuttack, Inde, d'un prix annuel de 1000 livres appelé *Prix Kalinga* qui aura pour objet de *récompenser l'auteur d'un ensemble de travaux destiné à répandre la connaissance de la science*. Les organisations nationales adhérentes au Conseil international des Unions scientifiques seront invitées à proposer, chaque année, à l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture, le nom de l'auteur qu'elles jugeraient susceptible de recevoir ce prix.

M. **Francis Perrin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique générale, par le décès de M. *Aimé Cotton*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Ministère des Colonies de Belgique. Commission de géologie. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Légende générale*. Quatrième édition, 1951. — *Notice explicative de la carte d'ensemble à l'échelle du* 2000000e dressée par L. Cahen et J. Lepersonne, et quatre cartes.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une méthode de résolution de certaines équations intégrales.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons de donner une méthode formelle de résolution de l'équation intégrale

$$f(s)=2s\int_0^\infty \frac{F(t)\,dt}{(s^2+t^2)^{\nu+\frac{3}{2}}} \qquad (\nu \text{ entier} > -1).$$

Supposons que $f(s)$ soit l'image, au sens de Laplace, d'une fonction $\Phi(z)$; comme on a la correspondance symbolique

$$\frac{s}{(s^2+t^2)^{\nu+\frac{3}{2}}} \subset \frac{\sqrt{\pi}\,z^{\nu+1}}{t^\nu\,2^{\nu+1}\,\Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right)}J_\nu(tz),$$

l'équation envisagée peut être considérée comme la transformée de l'équation en F (t)

$$\frac{2^\nu\Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right)}{\sqrt{\pi}}\frac{\Phi(z)}{z^{\nu+2}}=\int_0^\infty \frac{F(t)}{t^\nu}J_\nu(tz)\,dt.$$

Or, d'après les résultats classiques on a

$$F(t)=\frac{2^\nu\Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right)}{\sqrt{\pi}}t^{\nu+1}\int_0^\infty J_\nu(tz)\,\Phi(z)\frac{dz}{z^\nu}.$$

Mais

$$J_\nu(tz)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}e^{-i\nu\theta}\,e^{tzi\sin\theta}\,d\theta,$$

et l'expression de $F(t)$ devient

$$F(t)=\frac{2^\nu\Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right)}{2\pi\sqrt{\pi}}t^{\nu+1}\int_0^\infty\frac{\Phi(z)}{z^\nu}dz\int_{-\pi}^{+\pi}e^{-i\nu\theta}\,e^{tzi\sin\theta}\,d\theta,$$

ou, encore, en supposant possible l'interversion de l'ordre des intégrations

$$F(t)=\frac{2^\nu\Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right)}{2\pi\sqrt{\pi}}t^{\nu+1}\int_{-\pi}^{+\pi}e^{-i\nu\theta}\,d\theta\int_0^\infty e^{-(-it\sin\theta)z}\frac{\Phi(z)}{z_\nu}dz.$$

Comme pour $\nu>0$, on a

$$\frac{\Phi(z)}{z^\nu}\supset\int_s^\infty\cdots\int_s^\infty f(s)\,(ds)^\nu.$$

il apparaît que la solution de l'équation envisagée s'écrit

$$F(t) = \frac{2^{\nu}\Gamma\left(\nu + \frac{3}{2}\right)}{2\pi\sqrt{\pi}} t^{\nu+1} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-i\nu\theta} \left[\int_{s}^{\infty} \cdots \int_{s}^{\infty} f(s)\,(ds)^{\nu} \right]_{s=-it\sin\theta} d\theta.$$

Pour $\nu = 0$, il vient

$$F(t) = \frac{t}{4\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} f(-it\sin\theta)\,d\theta,$$

on retrouve un résultat classique (¹).

La méthode peut s'appliquer à l'étude d'équations analogues à celle envisagée dont les noyaux sont, par exemple, de la forme

$$\frac{s + \nu\sqrt{s^2 + t^2}}{\left[\sqrt{s^2 + t^2}\right]^{\frac{3}{2}} \left[s + \sqrt{s^2 + t^2}\right]^{\nu}} \quad (\mathrm{R}\nu > -2), \qquad \frac{1}{(s^2 + t^2)^{\nu + \frac{3}{2}}} \quad \left(\mathrm{R}\nu > -\frac{1}{2}\right),$$

$$\frac{\left(\sqrt{s^2 + t^2} - s\right)^{\nu}}{\sqrt{s^2 + t^2}} \quad (\mathrm{R}\nu > -1).$$

Nous généralisons ainsi des résultats signalés dans un travail antérieur (²).

TOPOLOGIE. — *Les diviseurs de zéro de l'anneau de cohomologie des variétés kählériennes.* Note (*) de M. **François Jongmans**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

1. Soient V une variété kählérienne à $2m$ dimensions réelles, H^p l'espace vectoriel des formes harmoniques de degré p sur V ($0 \leq p \leq 2m$), H la somme directe des H^p; H possède une structure d'algèbre sur le corps complexe, si le produit extérieur des formes harmoniques est pris pour définition du produit d'anneau. H^p et H sont respectivement isomorphes au $p^{\text{ième}}$ groupe de cohomologie $\mathcal{H}^p$ et à l'anneau de cohomologie $\mathcal{H}$ (à coefficients complexes) de V; à l'aide de H, plusieurs propriétés de $\mathcal{H}$ ont été démontrées par B. Eckmann et H. Guggenheimer (¹), dont nous utilisons les notations et les résultats. Nous voudrions ici donner quelques indications sur les diviseurs de zéro de l'anneau H (ou $\mathcal{H}$).

Tout élément Φ de H^p est trivialement un diviseur de zéro si l'on prend en considération le produit extérieur $\Phi\Psi$ de Φ par une forme quelconque Ψ de degré $\geq 2m - p$; en outre, toute forme harmonique Φ de degré impair donne les

---

(¹) *Voir* par exemple, Bateman, *Journ. Applied Physics*, **17**, 1946, p. 91.

(²) *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, **6**, 1950, p. 156.

(*) Séance du 12 novembre 1951.

(¹) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 464, 489, 503 et 577.

décompositions triviales $\Phi(a\Phi) = 0$ de zéro (a const. complexe). Écartant ces cas, nous n'envisagerons que les décompositions STRICTES de zéro en deux facteurs Φ, Ψ non nuls, de degrés p, q tels que $p+q \leq 2m$, et linéairement indépendants si p, q sont égaux et impairs; nécessairement, p et q seront positifs. Nous appellerons Φ un diviseur STRICT de zéro, de degré p et CODEGRÉ q.

Prenons pour H^p, H^q des bases respectives $(P_1, \ldots, P_{b_p})$, $(Q_1, \ldots, Q_{b_q})$ (b_j est le $j^{\text{ième}}$ nombre de Betti de V). Deux formes $\Phi = \sum_{1}^{b_p} \varphi_j P_j$, $\Psi = \sum_{1}^{b_q} \psi_k Q_k$ donnent une décomposition de o si et seulement si

$$(1) \qquad \sum_{j,k} \varphi_j \psi_k P_j Q_k = 0.$$

Cette relation permet de formuler une condition suffisante pour l'existence d'une telle décomposition, qui sera sûrement stricte si $p \neq q$ ou $p = q$ pair (avec $p, q > 0$, $p+q \leq 2m$). Supposons en effet

$$(2) \qquad b_p b_q > b_{p+q};$$

alors, les $P_j Q_k$ sont liés par $d \geq b_p b_q - b_{p+q}$ relations linéaires indépendantes $\sum_{j,k} \rho_{jk}^{(h)} P_j Q_k = 0$ ($k = 1, \ldots, d$). Dans un espace projectif complexe $P^{b_p b_q - 1}(C)$ rapporté à des coordonnées homogènes α_{jk}($j = 1, \ldots, b_p$; $k = 1, \ldots, b_q$), les d points $M^{(h)}$ de coordonnées $\rho_{jk}^{(h)}$ sous-tendent un sous-espace linéaire $P^{d-1}(C)$; d'autre part, les points de coordonnées non toutes nulles $\lambda_j \mu_k$ composent une variété algébrique S à $b_p + b_q - 2$ dimensions complexes, sans singularités, appelée VARIÉTÉ DE SEGRE, homéomorphe au produit de deux espaces projectifs à $b_p - 1$ et $b_q - 1$ dimensions complexes. (1) exprime que $\varphi_j \psi_k = \sum_h r_h \rho_{jk}^{(h)}$, c'est-à-dire que S et $P^{d-1}(C)$ ont au moins un point commun, de coordonnées $\varphi_j \psi_k$. Or, il est aisé d'exprimer à l'aide des dimensions une condition suffisante pour que ceci ait lieu : $d - 1 + (b_p + b_q - 2) \geq b_p b_q - 1$, ou *a fortiori*

$$(3) \qquad b_{p+q} \leq b_p + b_q - 2.$$

(3) implique (2) si $b_p b_q \neq 0$, comme il doit être supposé

2. Dans le cas $p = q$ impair, le raisonnement précédent ne permet pas de conclure à l'existence d'une décomposition stricte de o. Mais (1) se réduit alors à $\sum_{j<k=1}^{b_p} (\varphi_j \psi_k - \varphi_k \psi_j) P_j P_k = 0$, à coefficients non tous nuls si Φ, Ψ sont linéairement indépendantes.

En raisonnant comme ci-dessus à l'aide d'une VARIÉTÉ DE GRASSMANN, on trouve la condition suffisante $b_{2p} \leq 2(b_p - 2)$; en conclusion :

Si des nombres de Betti non nuls b_p, b_q d'une variété kählérienne V à 2 m dimensions vérifient la condition $b_{p+q} \leq b_p + b_q - 2$ ($p, q > 0$, $p + q \leq 2m$), l'anneau de cohomologie de V contient au moins un diviseur strict de 0 de degré p et codegré q ; si $p = q$ est impair, il suffit que $b_{2p} \leq 2(b_p - 2)$.

3. Une conséquence suggestive de (3) et de $b_l \geq b_{l-2}$ pour $l \leq m$ (*loc. cit.*, prop. 3), va prouver, quand $m > 1$, l'existence de diviseurs stricts de zéro ([2]). Prenons p pair et $m - p/2 \leq q \leq m$; q surpasse $2m - p - q$ d'un nombre pair non négatif, $b_{p+q} = b_{2m-p-q} \leq b_q$, d'où, par (3) : *Si p est pair* ($0 < p < 2m$) *et* $b_p > 1$, *il existe toujours un diviseur strict de zéro, de degré p et de tout codegré* q ($\leq 2m - p$) *tel que* $m - p/2 \leq q \leq m$. La conclusion est valable pour TOUT degré pair positif p dès que le rang a_2 de l'espace vectoriel des formes quadratiques ANALYTIQUES sur V est positif, car $b_p \geq b_2 \geq 2a_2 + b_0 > 2a_2$ [cf. *loc. cit.*, formule (6)].

Pour qu'il n'existe aucune décomposition stricte de zéro, il est donc d'abord nécessaire que $b_p = 1$ pour tout p pair; en prenant $p = 2$, q impair $\geq m$, on n'évite (3) qu'en supposant tous les b_{2l+1} égaux; enfin, en prenant p, q impairs et distincts, la négation de (3) exige la nullité de tous les b_{2l+1} (pairs *a priori*). Les seules formes harmoniques sont alors les multiples de la forme fondamentale ω^2 et de ses puissances; aucune n'est diviseur strict (*loc. cit.*). De là le THÉORÈME D'EXISTENCE : *L'anneau de cohomologie de toute variété kählérienne possède des diviseurs stricts de zéro, excepté si la variété est de dimension 2 ou si* $b_0 = b_2 = \ldots = b_{2m} = 1$, $b_1 = b_3 = \ldots = b_{2m-1} = 0$ ([3]).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la distribuante de deux variables dépendantes*. Note (*) de Mme **Halina Milicer Gruzewska**, présentée par M. Émile Borel.

Soit $F(x, y)$, $(x, y) \subset R_2$ ([1]), une répartition ([2]). Elle définit sur le corps $\mathfrak{F}_2$ de tous les ensembles Boréliens de R_2 la fonction de probabilité $P_2(E)$,

---

([2]) On voit tout de suite qu'il n'y a pas de diviseurs stricts de zéro quand m vaut 1.

([3]) En appelant $\Phi\Psi = 0$ une DÉCOMPOSITION ANALYTIQUE de zéro si Φ, Ψ sont analytiques, de degrés p, q tels que $p + q \leq m$, indépendantes quand p, q sont égaux et impairs, on montre de même que *l'existence d'une décomposition analytique de degrés p, q est assurée si* $a_{p+q} \leq a_p + a_q - 2$ (a_j est le rang de l'espace des formes analytiques de degré j; $a_p a_q > 0$), *ou du moins si* $a_{2p} \leq 2(a_p - 2)$ *pour* $p = q = 2k + 1$. Dans le cas des intégrales de Picard d'une surface algébrique, le raisonnement a été poursuivi par Castelnuovo et Comessatti (*Rend. Palermo*, **20**, 1905; **46**, 1922).

(*) Séance du 12 novembre 1951.

([1]) R_2 signifie le plan réel; R_1 l'axe réel.

([2]) *Voir* par exemple : H. Cramer, *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton, 1946, p. 80-81, 56-57, et 62-75.

$E \in \mathcal{F}_2$, c'est-à-dire le champ de probabilité $\mathfrak{P}(\mathcal{F}_2, P_2)$ (²). Ses répartitions marginales (²) sont :

1°
$$\lim_{y \to \infty} F(x, y) = F_1(x),$$

2°
$$\lim_{x \to \infty} F(x, y) = F(y).$$

Soient $P_1(E)$ et $P(E)$ les fonctions de probabilité qu'elles définissent sur les corps $\mathcal{F}_1$ et resp. $\mathcal{F}$ de tous les ensembles boréliens des axes X et resp. Y. Elles déterminent donc sur ces axes des champs de probabilité $\mathfrak{P}(\mathcal{F}_1, P)$ et resp. $\mathfrak{P}(\mathcal{F}, P)$. Pour chaque valeur de x ou de y, où $F_1(x+\Delta x) > F_1(x)$, $\Delta x > 0$, où resp. $F(y+\Delta y) > F(y)$, $\Delta y > 0$, on peut déterminer les répartitions conditionnelles comme il suit

3°
$$F_x(y) = \overline{\lim_{\Delta x \to 0}} \frac{F(x+\Delta x, y) - F(x, y)}{F_1(x+\Delta x) - F_1(x)}$$

et respectivement

4°
$$\overline{F}_y(x) = \overline{\lim_{\Delta y \to 0}} \frac{F(x, y+\Delta y) - F(x, y)}{F(y+\Delta y) - F(y)}.$$

Mais comme les points x et y où $F_1(x+\Delta x) = F_1(x)$, $\Delta x > 0$, ou resp. $F(y+\Delta y) = F(y)$, $\Delta y > 0$, appartiennent aux ensembles de probabilité nulle on peut dire que, dès que *la répartition* $F(x, y)$ *est connue, les répartitions* $F_x(y)$ *et* $\overline{F}_y(x)$ *sont définies sur les axes* X *et* Y p. p. (P_1) *et* p. p. (P) resp. (³). *Si l'on peut remplacer dans les équations* (3) *et* (4) *le signe* $\overline{\lim}$ *par* lim, $F_x(y)$ *et* $\overline{F}_y(x)$ *seront les répartitions conditionnelles au sens classiques.* Alors comme ces fonctions sont intégrables au sens de Lebesgue-Stieljes (²) dans le champ de $P_1(E)$ et $P(E)$ resp. on peut écrire

5°
$$F(x, y) = \int_{\infty}^{x} F_t(y)\, dF_1(t) = \int_{\infty}^{y} \overline{F}_t(x)\, dF(t).$$

Souvent il est plus important de savoir si l'on peut construire le champ $\mathfrak{P}(\mathcal{F}_2, P_2)$ dès que l'on connaît un champ donné d'avance $\mathfrak{P}(\mathcal{F}, P_1)$ sur l'axe X et les champ $\mathfrak{P}(\mathcal{F}, P_x)$ sur les droites $X = x$, p. p. (P_1) sur l'axe X. On voudrait aussi savoir si dans ce nouveau champ $\mathfrak{P}(\mathcal{F}_2, P_2)$ la fonction donnée $F_x(y)$ et la fonction $\overline{F}_y(x)$, qui est définie par l'expression 4°, sont des répartitions conditionnelles au sens classique p. p. (P_1) sur l'axe X et p. p. (P) sur l'axe Y resp.

(³) C'est-à-dire sauf au plus pour les ensembles de probabilité nulle dans le champ $\mathfrak{P}(\mathcal{F}_1, P)$ ou resp. $\mathfrak{P}(\mathcal{F}, P)$.

Définition 1. — La fonction $F_x(y)$ définit par l'intégrale une répartition dans R_2 sur la répartition $F_1(x)$ si l'intégrale de Lebesgue-Stieltjes [2]

$$(1) \qquad F(x, y) = \int_{-\infty}^{x} F_t(y)\, dF_1(t), \qquad (x, y) \subset R_2$$

existe et *si elle est une répartition*. La fonction $F_x(y)$ est alors *la composante verticale* de la répartition $F(x, y)$ et la répartition $F_1(x)$ est sa *répartition marginale horizontale*.

Définition 2. — Par raison de symétrie, si c'est possible, on écrit

$$(2) \qquad F(x, y) = \int_{-\infty}^{y} \bar{F}_t(x)\, dF(t), \qquad (x, y) \subset R_2$$

où

$$(3) \qquad F(y) = \lim_{x \to \infty} F(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} F_t(y)\, dF_1(t),$$

$F_y(x)$ est alors *la composante horizontale* et $F(y)$ est *la répartition marginale verticale* de $F(x, y)$.

Si les fonctions $F_1(x)$ et $F_x(y)$ définissent non seulement la répartition $F(x, y)$ mais aussi $F(y)$ et $F_y(x)$, la dernière p. p. (P), on dit qu'elles définissent par l'intégrale le champ dans R_2 *complètement*.

On démontre le théorème suivant :

Si 1° *la fonction* $F_1(x)$ *est une répartition de* $x \subset R_1$ [1];

2° *la fonction* $F_x(y)$ *est une répartition de* $y \subset R_1$, *et une fonction continue à droite de* x,

alors ces deux fonctions définissent par l'intégrale une répartition $F(x, y)$ *dans* R_2 *complètement. Les deux composantes de* $F(x, y)$ *sont les répartitions conditionnelles au sens classique. La composante verticale est au sens classique la répartition conditionnelle de* y p. p. (P_1) *sur l'axe* X *et la composante horizontale* $\bar{F}_y(x)$ *est au sens classique la probabilité conditionnelle de* x, p. p. P, *sur l'axe* Y. *Dans l'ensemble où* $F(y)$ *n'est pas constante* $F_y(x)$ *est une répartition, si seulement elle est continue à droite comme fonction de* x. *Elle l'est, si on l'augmente de sa fonction des sauts sur un ensemble au plus dénombrable.*

On peut écrire, grâce à l'additivité dénombrable de l'intégrale de Lebesgue-Stieltjes, en appelant $P(x, E_2)$ les fonctions de probabilité, qui correspondent aux distribuantes $F_x(y)$ sur les droites $X = x$, p. p. P_1 sur l'axe X, les égalités (4) et (5) au lieu de (1) et (3) :

$$(4) \qquad P(E_1 \star E_2) = \int_{z \subset E_1} P(z, E_2) . P_1(dE_z),$$

$$(5) \qquad P(E_2) = \int_{z \subset R_1} P(z, E_2) . P_1(dE_z).$$

GÉNÉTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Valeurs asymptotiques des probabilités d'association des gènes dans une population soumise à une loi d'union sélective.* Note (*) de M. **Henri Marchand**, présentée par M. Émile Borel.

Soit une population très nombreuse soumise à la loi d'union sélective étudiée dans une Note précédente ([1]). Désignons par (111), (211), ... les fréquences d'association des 3 phases des différents facteurs, par $(\mathbf{111}), (\mathbf{311})$, ... les fréquences d'association des 2 états possibles des différents gènes dans un même gamète, par $x_{111}, \ldots, x_{\mathbf{111}}, \ldots, y_{111}, \ldots, y_{\mathbf{111}}, \ldots$ les valeurs moyennes correspondantes des caractères primaire et secondaire ([2]).

Passage de la génération F *à la suivante* F_1 : on a

$$(1)\qquad \begin{cases} (111)_1 = (\mathbf{111}) \star (\mathbf{111}) = (\mathbf{111})^2(1 + 2\mu y_{\mathbf{111}}), \\ (112)_1 = 2(\mathbf{111}) \star (\mathbf{113}), \\ (122)_1 = 2(\mathbf{111}) \star (\mathbf{133}) + 2(\mathbf{131}) \star (\mathbf{113}) \qquad \ldots, \end{cases}$$

d'où, en tenant compte de

$$(\mathbf{111}) = (111) + \frac{(112)}{2} + \frac{(121)}{2} + \frac{(211)}{2} + \frac{(122)}{4} + \frac{(212)}{4} + \frac{(221)}{4} + \frac{(222)}{8},$$

$$(2)\qquad (\mathbf{111})_1 = \frac{(\mathbf{110}) \star (\mathbf{001})}{4} + \frac{(\mathbf{101}) \star (\mathbf{010})}{4} + \frac{(\mathbf{011}) \star (\mathbf{100})}{4} + \frac{(\mathbf{111}) \star (\mathbf{000})}{4}$$

et de même

$$(3)\qquad (\mathbf{110})_1 = (\mathbf{111})_1 + (\mathbf{113})_1 = \frac{(\mathbf{110}) \star (\mathbf{000})}{2} + \frac{(\mathbf{100}) \star (\mathbf{010})}{2}$$

et

$$(4)\qquad (\mathbf{100})_1 = (\mathbf{110})_1 + (\mathbf{130})_1 = (\mathbf{100}) \star (\mathbf{000})$$

où le produit symbolique $(\mathbf{000}) \star \Pi$ représente la fréquence d'accouplement d'un individu de probabilité Π avec un individu quelconque.

La proportion de chaque gène varie au cours des générations. [Égalité (4)].

Population en équilibre. — Supposons que la population tende vers un état d'équilibre. D'autre part, en supposant μ^2 négligeable et les contributions des différents facteurs H, H′, H″, ... au caractère primaire additives.

Posons : $\mathcal{T} = x_{\mathbf{100}}$, $\mathcal{S} = x_{\mathbf{300}}$, ..., $T = y_{\mathbf{100}}$, $S = y_{\mathbf{300}}$, ...; $p = (\mathbf{100})$, $q = (\mathbf{300})$; .... Lorsque la population est en équilibre l'équation (4) s'écrit : $p = p(1 + \mu T)$, ce qui n'est possible que si $p = 0$ (gène fixé) ou si

$$(5)\qquad T = o(\mu).$$

(*) Séance du 5 novembre 1951.

([1]) Cf. *Comptes rendus*, 231 1950, p. 1029.

([2]) *Cf.* G. Malécot, *Thèse*, p. 8.

On obtient alors :

$$(6)\qquad \begin{cases} (110) = pp'(\mathrm{I} + \mu y_{110}) + o(\mu^2), \\ (111) = pp'p''\left[\mathrm{I} + \dfrac{\mu}{3}(2y_{110} + 2y_{101} + 2y_{011} + y_{111})\right] + o(\mu^2) \end{cases}$$

et

$$(7)\qquad \begin{cases} (111) = p^2p'^2p''^2\left[\mathrm{I} + \dfrac{4\mu}{3}(y_{110} + y_{101} + y_{011} + 2y_{111})\right] + o(\mu^2), \\ (110) = p^2p'^2(\mathrm{I} + 4\mu y_{110}) + o(\mu^2), \\ (100) = p^2 + o(\mu^2). \end{cases}$$

Bien que la loi de Hardy soit vérifiée comme dans le cas du random mating, les facteurs ne sont pas asymptotiquement indépendants.

Désignons par $i, j, k, i', j'\ k', \ldots$ les contributions des différents facteurs au caractère primaire et imposons à ces quantités les conditions :

$$\mathrm{M}(\mathrm{H}) = p^2 i + 2pqj + q^2 k = 0; \qquad \mathrm{M}(\mathrm{H}') = p^2 i' + 2pqj' + q^2 k' = 0, \ \ldots.$$

La valeur centrée y du caractère secondaire s'exprime en fonction de la valeur centrée x du caractère primaire par

$$y = -x^2 + 2\,\underline{O}\,x + \mathrm{V} \qquad \text{en posant} \quad \mathrm{V} = \mathrm{M}(x^2).$$

D'où $y_{100} = 2\,\underline{O}\,x_{100} + \mathrm{V} - \mathrm{V}_{100}$; $y_{110} = 2\,\underline{O}\,x_{110} + \mathrm{V} - \mathrm{V}_{110}$; en posant $\mathrm{V}_{100} = \mathrm{M}_{100}(x^2)$; ....

Pour obtenir une valeur approchée des fréquences asymptotiques définies par (6) et (7), il faut calculer les parties principales de y_{110}, ..., donc celles de x_{110}, ... et de V_{110}, ...

On trouve en rangeant les individus suivant les phases du facteur H :

$$x_{100} = \mathrm{I} = i - \mathrm{O}(\mu); \qquad x_{200} = \mathrm{J} = j + \mathrm{O}(\mu); \qquad x_{300} = \mathrm{K} = k + \mathrm{O}(\mu)$$

d'où

$$\mathfrak{T} = pi + qj + \mathrm{O}(\mu), \qquad \mathfrak{S} = pj + qk + \mathrm{O}(\mu)$$

et

$$x_{110} = \mathfrak{T} + \mathfrak{T}' + \mathrm{O}(\mu), \qquad x_{110} \neq i + i' + \mathrm{O}(\mu), \ \ldots.$$

Le calcul des variances V donne :

$$\mathrm{V} = \mathrm{M}(x^2) = \Sigma\mathrm{M}(\mathrm{H}x) = \Sigma v \qquad \text{et} \qquad \mathrm{V}_{100} = pi^2 + qj^2 + \mathrm{V} - v + \mathrm{O}(\mu),$$

en posant :

$$v = p^2 i\mathrm{I} + 2pqj\mathrm{J} + q^2 k\mathrm{K} = p^2 i^2 + 2pqj^2 + q^2 k^2 + \mathrm{O}(\mu),$$

d'où l'on déduit

$$(8)\qquad y_{100} = 2\,\underline{O}\,\mathfrak{T} + v - (pi^2 + qj^2) + \mathrm{O}(\mu),$$

et donc, d'après (5),

$$(9)\qquad pi^2 + qj^2 = 2\,\underline{O}\,\mathfrak{T} + v + \mathrm{O}(\mu).$$

On obtient d'autre part

$$V_{110} = pi^2 + qj^2 + p'i'^2 + q'j'^2 + 2\mathcal{C}\mathcal{C}' + V - v - v' + O(\mu)$$

et donc d'après (9) $y_{110} = -2\mathcal{C}\mathcal{C}' + O(\mu)$.

Finalement les valeurs approchées des probabilités d'association des facteurs et des gènes dans une population en équilibre sont :

$$(10)\quad \begin{cases} (\mathbf{11}) = pp'(1 - 2\mu\mathcal{C}\mathcal{C}'), & (11) = p^2p'^2(1 - 8\mu\mathcal{C}\mathcal{C}'), \\ (\mathbf{13}) = pq'(1 - 2\mu\mathcal{C}\mathcal{S}'), & (12) = 2p^2p'q'[1 - 4\mu\mathcal{C}(\mathcal{C}' + \mathcal{S}')], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, & (22) = 4pqp'q'[1 - 2\mu(\mathcal{C} + \mathcal{S})(\mathcal{C}' + \mathcal{S}')]. \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Les formules (10) donnent les valeurs des coefficients f de Fisher (³)

$$f_{11} = -8\mu\mathcal{C}\mathcal{C}', \qquad f_{12} = -4\mu\mathcal{C}(\mathcal{C}' + \mathcal{S}'), \qquad f_{22} = -2\mu(\mathcal{C} + \mathcal{S})(\mathcal{C}' + \mathcal{S}').$$

On remarque que, si les coefficients correspondant aux homozygotes ont la même forme que ceux établis par M. Malécot dans le cas d'homogamie étudié dans sa thèse, les expressions des coefficients correspondant aux hétérozygotes sont totalement différentes.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'existence des écoulements irrotationnels, plans, périodiques, d'un liquide pesant incompressible.* Note de M. **Robert Gerber**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le plan vertical du mouvement $z = x + iy$ (Oy est orienté suivant la verticale ascendante; g accélération de la pesanteur), on définit à une translation près un arc de courbe $\widehat{AB}$ au moyen de la relation $\theta = \theta(l)$; θ est l'angle orienté avec Ox de la demi-tangente au point de $\widehat{AB}$ d'abscisse curviligne $l(0 \leq l \leq L)$; $\widehat{AB}$ est orienté dans le sens des l croissants. La dérivée $d\theta/dl$ existe et est bornée sur le segment [o, L] (¹) et $-(\pi/2) \leq \theta(l) \leq 0$ pour $0 \leq l \leq L$. A (B) est l'origine (l'extrémité) de $\widehat{AB}$ qui correspond à $l = 0$ ($l = L$). Soient C(D) un point situé sur la verticale ascendante de A (B) de position *a priori* inconnue, γ un arc de courbe de forme *a priori* inconnue, mais à tangente continue, joignant les points C et D, de manière à former avec $\widehat{AB}$ et les segments AC et BD un domaine simplement connexe $\mathcal{A}$. Dans le plan de potentiel complexe $f = \varphi + i\psi$ on considère le rectangle $\mathcal{O}$: $0 \leq \varphi \leq \varphi_0$, $0 \leq \psi \leq \psi_0$, φ_0 étant une inconnue et ψ_0 une donnée. On se donne de plus un nombre $V_0 > 0$.

(³) *Cf.* Malécot, *Thèse*, p. 6 et 78.

(¹) Toutefois on pourrait tolérer l'existence d'un nombre fini de points anguleux correspondant à des angles rentrants du côté du fluide.

Nous nous proposons de définir φ_0, c'est-à-dire $\mathcal{D}$, et de construire dans $\mathcal{D}$ une fonction holomorphe et univalente $z = z(f)$ de manière que l'image $\mathcal{A}$ de $\mathcal{D}$ par $z(f)$ fasse correspondre les éléments de frontière ci-après :

$$\begin{array}{llll} \widehat{AB} & \text{et} & 0 \leqq \varphi \leqq \varphi_0, & \psi = 0; \\ \widehat{\gamma} & \text{et} & 0 \leqq \varphi \leqq \varphi_0, & \psi = \psi_0; \\ AC & \text{et} & 0 \leqq \psi \leqq \psi_0, & \varphi = 0; \\ BD & \text{et} & 0 \leqq \psi \leqq \psi_0, & \varphi = \varphi_0. \end{array}$$

De plus, en posant avec Levi-Civita

$$\frac{df}{dz} = V_0\, e^{-i\Omega(f)}, \qquad \Omega = \theta + iT,$$

on doit avoir $\theta = 0$ sur les images de CA et de BD, $T = 0$ pour $\varphi = 0$, $\psi = \psi_0$ et enfin

$$e^{3T}\frac{dT}{d\varphi} + \frac{g}{V_0^3}\sin\theta = 0 \qquad \text{avec} \quad \theta \leqq 0 \quad (^2),$$

le long de $\psi = \psi_0$, $0 \leqq \varphi \leqq \varphi_0$.

L'interprétation hydrodynamique du problème de représentation conforme énoncé ci-dessus est facile. Si l'on effectue indéfiniment des symétries alternées dans le plan z (et le plan f) par rapport à AC et BD ou par rapport à leurs images dans le plan f, on obtiendra, à supposer résolu le problème ci-dessus, l'écoulement irrotationnel d'un liquide pesant incompressible sur un lit périodique. Dans sa thèse [3], M. H. Poncin a construit la solution du problème indéterminé correspondant. Nous complétons sa théorie en donnant un théorème d'existence pour le cas du fond fixé pour lequel la demi-période $\widehat{AB}$ vérifie les conditions de régularité énumérées ci-dessus.

Supposons le problème résolu et soient $l(\varphi)$ la correspondance entre $\widehat{AB}$ et son image, $g(\varphi) = T + i\psi_0$. La connaissance de $l(\varphi)$, $g(\varphi)$ et de φ_0 permet de former explicitement $z(f)$. Or, des formules de M. Villat [4] résulte aisément le système intégro-différentiel S vérifié par ces inconnues; des artifices convenables permettant de ramener S à la forme $x = F(x)$ où x est l'élément d'un espace abstrait $\mathcal{E}$, linéaire, normé et complet, et F [5] une transformation fonctionnelle complètement continue, opérant sur cet espace.

On montre successivement : 1° que la solution éventuelle de S conduit à une

---

(2) A noter que la condition θ négatif sur la ligne libre élimine une classe importante des écoulements sur laquelle nous espérons revenir dans des publications ultérieures.

(3) *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, **16**, 1932, p. 5-42.

(4) *Annales de l'École Normale Supérieure*, **28**, 1911, p. 264-269.

(5) L'élément $x \in \mathcal{E}$ est constitué par l'ensemble des fonctions $l(\varphi)$ et $g(\varphi)$.

fonction nécessairement univalente si :

(1) $$\mathrm{Max}\,|\theta(l)|\,\frac{g\psi_0}{V_0^3} < \pi.$$

2° que les raisonnements de M. J. Leray, précisés par M. J. Kravtchenko [6], s'appliquent alors et permettent de construire pour $l(\varphi)$ un module de continuité höldérien; 3° $g(\varphi)$ ne peut être qu'une fonction régulière (nous publierons prochainement la démonstration de son analyticité); 4° l'ensemble des solutions est borné. Ces propriétés *a priori* d'une solution éventuelle permettent, d'appliquer à l'équation $x = F(x)$ du problème les critères d'existence de M. Schauder et de M. Leray, pourvu que les données vérifient

(2) $$\frac{g\psi_0}{V_0^3} \leq 1.$$

En conclusion, si les données vérifient les inégalités (1) et (2) le problème posé admet au moins une solution.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le calcul du champ aérodynamique des flammes stabilisées.* Note de MM. **Jean Fabri**, **Raymond Siestrunck** et **Claude Fouré**, présentée par M. Maurice Roy.

Considérons, dans une tuyère cylindrique plane d'axe Ox et de demi-hauteur unité, un mélange gazeux combustible homogène animé à l'infini amont d'un mouvement uniforme dont la température d'arrêt régulier est T_0 et la vitesse (rapportée à $\sqrt{2C_pT_0}$) u_0. Un corps de dimensions négligeables, placé à l'origine des axes, amorce et stabilise la combustion; nous supposons que le rapport λ entre les températures d'arrêt régulier du fluide après et avant combustion n'est fonction que de la composition du mélange et que le front de flamme, de très faible épaisseur, est, ainsi que l'ensemble du champ aérodynamique du brûleur, peu incliné sur l'axe de la tuyère; nous négligeons la viscosité et la conductibilité des gaz et la variation de leurs chaleurs spécifiques avec la température et la composition du mélange.

1. Linéarisées par les procédés habituels d'étude des écoulements presque axiaux, les équations du mouvement montrent qu'à l'abscisse x, la vitesse axiale u (toujours rapportée au même facteur) est uniforme à l'amont du front de flamme, c'est-à-dire dans le domaine des gaz frais, et évolutive dans le milieu tourbillonnaire des gaz brûlés. Soit $y_*(x)$ l'ordonnée de la flamme, $x_*(y)$ la fonction inverse, puis $u_*(y_*) = u(x, y_*)$ et $U(y) = u(x_*, y)$ les vitesses en deux points particuliers de la flamme; S désignant la différence des

(6) Représentation conforme de Helmholtz, *Théorie des sillages et des proues* (*Thèse*), *Journal de Mathématiques*, 20, 1941, p. 35-303; *cf.* spécialement le chapitre III.

entropies $s(x, y) - s_0$, on a dans le milieu aval l'intégrale première

$$\log(1+\lambda-u^2)-\frac{S}{C_p}=C(x). \tag{1}$$

Si, ayant éliminé la fonction inconnue C en la remplaçant par la valeur du premier membre au point (x, y_*), nous exprimons les sauts d'entropie $S(x, y_*)$ et $S(x, y)=S(x_*, y)$ en fonction de λ et des vitesses à la traversée de la flamme nous obtenons la formule

$$u^2(1-U^2)=\lambda u_*^2-(\lambda-1+u_*^2)U^2, \tag{2}$$

qui atteste le caractère physique de propagation du phénomène étudié, les données aérothermodynamiques sur une portion du front de flamme assurant la connaissance complète de l'écoulement dans un domaine triangulaire évident. On montre alors aisément que les fonctions u_* et U satisfont à la relation intégrale

$$\frac{u_0(1-u_0^2)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{u_*(1-u_*^2)^{\frac{1}{\gamma-1}}}=1-y_*+\frac{\sqrt{\lambda}}{u_*}\int_0^{y_*}\sqrt{(1-U^2)\left(u_*^2-\frac{\lambda-1+u_*^2}{\lambda}U^2\right)}\frac{dy}{\lambda-U^2}, \tag{3}$$

ou à la forme équivalente obtenue en introduisant la fonction de courant adimensionnelle ψ, nulle sur l'axe de la tuyère et proportionnelle à la fraction du débit total brûlée entre le stabilisateur et l'ordonnée y_*,

$$\frac{u_*(1-u_*^2)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{u_0(1-u_0^2)^{\frac{1}{\gamma-1}}}=u_0-\psi_*+\frac{u_*}{\sqrt{\lambda}}\int_0^{\psi_*}\frac{(\lambda-U^2)\,d\psi}{\sqrt{(1-U^2)\left[u_*^2-(\lambda-1+u_*^2)\dfrac{U^2}{\lambda}\right]}}. \tag{4}$$

La connaissance totale de l'écoulement dans le brûleur demande, en plus de l'intégration de l'une ou l'autre des équations (3) et (4), la détermination du front de flamme $y_*(x)$; il est clair qu'on ne peut y parvenir sans une hypothèse supplémentaire faisant appel au mécanisme de propagation et de stabilisation de la combustion [1].

2. H. S. Tsien a donné récemment [2] la forme limite prise par (3) dans le cas des mouvements où la compressibilité du fluide est d'effet négligeable, et a proposé, indépendamment, des représentations analytiques très élégantes pour les répartitions des vitesses axiales; nous avions obtenu directement les solutions dans ce cas sur la forme limite de (4) par un procédé d'approximations successives immédiatement convergent, effectué à partir de la représentation approchée

$$U^{(0)}=u_0+\left[\lambda(\lambda-1)^{-\frac{1}{2}}\operatorname{Arc\,sin}\left(\frac{\lambda-1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right]\psi$$

---

[1] WILLIAMS, HOTTEL et SCURLOCK, *Third symposium on combustion flame and explosion phenomena*, 1949, p. 21.

[2] *Journal of Applied Mech.*, 18, 1951, p. 188.

(solution asymptotique pour ψ infini), qui permet une première substitution explicite déjà très voisine de la solution finale.

3. Les solutions exactes en fluide compressible se calculent en remplaçant, dans (4), l'intégrale par une somme finie, la résolution progressive du système linéaire obtenu étant très rapide. Les formules approchées de Tsien concordent bien avec notre calcul; les cas d'obstruction, dans lesquels la totalité du débit ne peut brûler et qui limitent les possibilités du procédé de stabilisation, apparaissent notamment pour des valeurs très comparables de u_0.

4. Les formules précédentes se rapportent aux écoulements plans; l'indice p représentant ces solutions, notons qu'une transformation telle que

$$y^2 = y_p, \qquad u = u_p, \qquad \psi = \frac{\psi_p}{2}$$

permet de décrire, dans une tuyère cylindrique de révolution de rayon unité, les écoulements à travers des flammes à stabilisateurs ponctuels placés sur l'axe. Avec

$$y^2 = 1 - y_p, \qquad u = u_p, \qquad \psi = \frac{u_0 - \psi_p}{2},$$

on obtient le champ d'un stabilisateur annulaire collé à la paroi.

ÉLECTRICITÉ. — *Variations en fonction de la température et du potentiel appliqué de la résistance électrique des dépôts métalliques très minces réalisés sur des supports en diamant, ambre et plexiglass.* Note de M. **Nicolas Mostovetch** et Mme **Thérèse Duhautois**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans les publications précédentes [1] ont été donnés les résultats relatifs au comportement électrique des films métalliques très minces déposés sur verre, quartz et mica. Les résultats les plus importants sont la variation exponentielle de la résistance de ces dépôts avec la température T et la décroissance linéaire de cette résistance avec la racine carrée du potentiel appliqué F. La présente Note apporte des résultats sur les films métalliques très minces (quelques dizaines d'angströms) déposés par évaporation thermique sur un support en diamant et plusieurs supports en ambre et plexiglass, tous polis et munis d'électrodes réalisées par évaporation préalable de Pt et Ag.

Le support en diamant, placé dans une ampoule soudée à la canalisation de vide (pression de l'ordre de 10^{-7} mmHg), a été dégazé très soigneusement pendant 48 heures à 400°C. La réalisation du film de Pt sur le diamant a été

(1) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 167; **228**, 1949, p. 228; **230**, 1950, p. 934 et 2008; *Semiconducting materials, Butherworth Scientific Publication*, London, 1951, p. 260-281.

faite dans cette ampoule même. Les supports en plexiglass et ambre ont été dégazés pendant 24 heures à 60°C pour les dépôts réalisés dans les ampoules, mais ils n'ont pratiquement pas été dégazés pour les dépôts réalisés dans le vide dynamique d'une cloche. Ces derniers dépôts ont été mis dans de petites enveloppes vidées, après une courte exposition à l'atmosphère.

Les résultats obtenus ne diffèrent pas sensiblement de ceux précédemment trouvés : la résistance de ces films est une fonction exponentielle de la forme

$$R = AT^{-n} e^{\frac{\theta - \theta' F^{\frac{1}{2}}}{T}}.$$

La figure 1 montre les variations de log R en fonction de 1/T pour les dépôts de Pt réalisés sur les supports en diamant (courbe 1) et en ambre (courbe 2); log RT^n (courbes 1′ et 2′) est, à quelques pour-cent près, une fonction linéaire de 1/T. Le coefficient n a une valeur plus grande pour les supports en diamant que pour ceux en ambre ou plexiglass, mais toujours comprise entre 1/4 et 2.

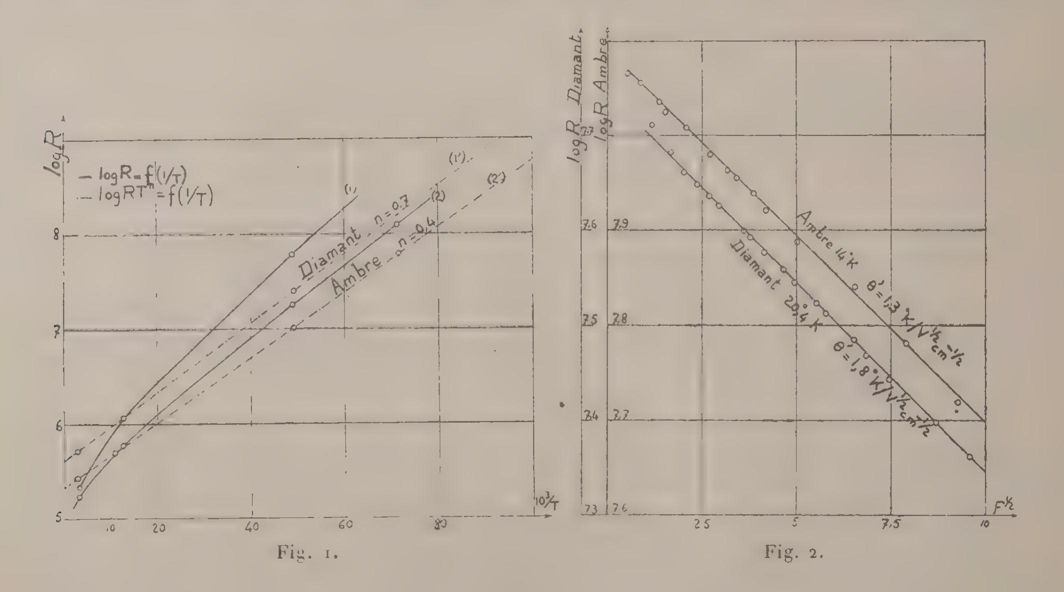


Fig. 1. Fig. 2.

La figure 2 représente pour les mêmes dépôts les variations de log R avec $F^{1/2}$. La relation linéaire se trouve vérifiée pour les champs moyens allant jusqu'à 100 V : cm et même quelquefois au delà. Les valeurs θ' sont généralement supérieures à 4° K : $V^{1/2}.cm^{-1/2}$ (valeur théorique basée sur l'effet Schottky), mais elles peuvent être aussi inférieures. Pour la seule couche faite sur diamant, on trouve $\theta' = 1,8$°K : $V^{1/2}.cm^{-1/2}$.

Les courbes n'ont pas été prolongées vers la région des potentiels très faibles, parce qu'on y a observé pour certains dépôts des anomalies dont nous recherchons actuellement l'origine.

L'intérêt de ces résultats est de montrer que les propriétés semi-conductrices

des films métalliques très minces et l'effet du potentiel sur ceux-ci sont indépendants de la nature chimique du support et ne sont certainement pas dus à l'interaction des ions tels que O^-, Cl^-, F^- du support, étant donné que les films de Pt réalisés dans un très bon vide sur des supports non oxygénés (diamant) se comportent de la même manière que les films déposés sur des supports contenant des ions oxygène. La semi-conductivité des films métalliques très minces ne semble donc pas être une semi-conductivité d'impureté dans laquelle le support jouerait un rôle essentiel.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'effet de proximité et le coefficient d'induction mutuelle en haute fréquence d'un fil et d'une portion de plan de grande épaisseur, conducteurs et parallèles.* Note de M. **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Considérons un fil conducteur indéfini de faible rayon a parcouru par un courant alternatif I de haute fréquence parallèle à une distance d à un plan conducteur de grande épaisseur. Du fait de la présence du plan, la répartition du courant dans le fil n'est plus celle de l'effet Kelvin ordinaire. Nous allons *très brièvement* résumer les calculs auxquels cette étude conduit.

En un point P du plan, le champ total H s'obtient en composant le champ $2\,I/r$ créé par le fil et celui, égal en grandeur, créé par l'image du fil par rapport au plan.

$$H = \frac{4I}{r}\cos\theta = \frac{4I}{r^2}d \quad (\textit{fig.}\ 1).$$

D'autre part, la densité superficielle sur le plan $\mathcal{J}_s = -H/4\pi = -(I/\pi)\,d/(d^2+x^2)$ qui est évidemment maxima sous le conducteur, donne l'intensité totale induite :

$$|I_t| = -\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{J}_s\,dx = \frac{2I}{\pi}\,\text{arctg}\,\frac{x}{d} = I.$$

L'intensité totale induite dans le plan est égale à celle qui parcourt le fil. Ensuite, les courants induits créent dans le fil un champ magnétique :

$$H' = \int 2\frac{\mathcal{J}_s}{r}\,dx\cos\theta = -\frac{2I}{\pi}d^2\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dx}{(x^2+d^2)^2} = \frac{-I}{d}.$$

Supposons, pour simplifier $\alpha < \varepsilon$. $\left[\varepsilon = \left(1/\sqrt{2\pi\omega\gamma}\right)\right.$, effet de peau dans le fil de conductibilité $\left.\gamma\right]$. Si h' est le champ électrique dirigé suivant l'axe du fil (*fig.* 2), on a $\partial h'/\partial z = \omega H'$. D'où la densité de courant i_a variable à la sur-

(1) A. Colombani, *J. Phys.*, **10**, 1949, p. 285.

face du fil

$$i_d = \gamma h' = i_{d_0} + \omega\gamma H'_z = i_{d_0}\left[1 + \frac{\pi\omega\gamma a^3}{d}\cos\theta\right] \qquad \text{avec} \quad i_{d_0} = \frac{1}{\pi a^2} \quad (^1).$$

Sa valeur minima $i_{d_0}[1 - (a^3/2\varepsilon^2 d)]$ ne peut être nulle dans notre hypothèse ($a < \varepsilon$). Sa valeur maxima $i_{d_0}[1 + (a^3/2\varepsilon^2 d)]$ se trouve évidemment sous le conducteur.

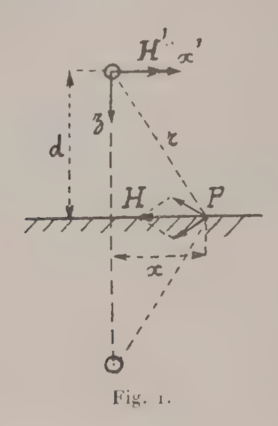


Fig. 1.

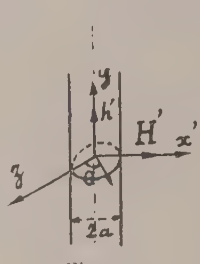


Fig. 2.

Le rayon a étant toujours petit, supposons maintenant la pulsation ω très grande. Appelons $\varepsilon' = (2\pi\omega\mu\gamma')^{-1/2}$ l'épaisseur de peau correspondant au plan de conductibilité γ', de longueur infinie et de largeur l parallèle au fil. On a $\mathcal{J}_s = \mathcal{J}_{\varepsilon'}$ ($\mathcal{J}$ densité moyenne dans l'épaisseur ε'). L'effet Joule dans la plaque vaut

$$W_{jp} = \frac{l}{2}\iiint \gamma' h^2\, dv = \frac{l}{2\gamma'\varepsilon'}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{J}_s^2\, dx = \frac{I^2 l}{4\pi\gamma'\varepsilon' d}.$$

Si l'on remarque que pour une longueur l et pour une pénétration ε la résistance initiale du fil était $l/2\pi\gamma\varepsilon a$, sa résistance apparente sera donc

$$R = \frac{l}{2}\left[\frac{1}{\gamma\varepsilon a} + \frac{1}{\gamma'\varepsilon' d}\right].$$

Si $\gamma\varepsilon = \gamma'\varepsilon'$, on a

$$R = \frac{l}{2\pi\gamma\varepsilon}\left[\frac{1}{a} + \frac{1}{d}\right].$$

Le calcul de la variation de self du conducteur sous l'influence du plan peut s'obtenir en évaluant l'énergie électromagnétique $W_{mp} = \iiint \frac{\mu}{8\pi} H^2 dv$ créée dans la plaque. On obtient

$$W_{mp} = \frac{\mu l}{\pi}\varepsilon' I^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{r^2}\cos^2\theta = \frac{I^2 \mu\varepsilon' l}{2d}.$$

L'intensité totale étant la même dans la plaque et dans le fil, on en déduit la

variation de self du fil

$$\Delta L = \frac{\mu\varepsilon' l}{d} = \frac{1}{d}\sqrt{\frac{\mu}{2\pi\omega\gamma'}}.$$

Remarquons d'ailleurs que $\omega(\Delta L/\Delta R) = 1$. De même, on obtient aisément le coefficient d'induction mutuelle par la relation

$$j M\omega = l\left[\frac{1}{2\pi\gamma'\varepsilon' d} + \frac{j\mu\varepsilon'\omega}{d}\right], \qquad \text{d'où} \qquad M = \frac{\mu\varepsilon'}{d} l\sqrt{2} = \frac{1}{d}\sqrt{\frac{\mu}{\pi\omega\gamma'}}.$$

Enfin, si le rayon a a des dimensions finies, il suffit, comme on le sait, de remplacer dans les formules précédentes la distance d par $(d^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}$. On obtient en particulier

$$\Delta R = \frac{l}{2\pi\gamma'\varepsilon'(d^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}}, \qquad \Delta L = \frac{\mu\varepsilon' l}{(d^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}}, \qquad M = \frac{\mu\varepsilon' l\sqrt{2}}{(d^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur l'expression analytique du principe de Huyghens pour les ondes électromagnétiques.* Note (*) de M. **António da Silveira**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un champ électromagnétique, représenté par les vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{H}$, considérons un domaine v limité par une surface fermée S et supposons que les sources de ce champ soient toutes extérieures à v et à S. Larmor a trouvé une distribution superficielle de sources fictives, électriques et magnétiques, sur S, qui donne le champ réel en tout point P intérieur à v et un champ nul en tout point extérieur à v. Démontrer les formules proposées par Larmor revient à intégrer le système simultané des équations de Maxwell. Pour y arriver, le plus naturel et le plus simple est de partir d'une identité intégrale qui contienne explicitement les divergences et les rotationnels du champ. Cette identité, un peu oubliée, peut être établie de la façon suivante. Considérons deux champs de vecteurs $\vec{X}$ et $\vec{Z}$ fonctions régulières d'un point courant Q en v et sur S. Soit $\vec{n}$ le vecteur unité de la normale à S dirigé vers l'intérieur de v. On a d'abord l'identité

$$(1) \qquad \int\left\{\vec{X}\,\mathrm{div}\,\vec{Z} + \left(\vec{Z}, \mathrm{grad}\right)\vec{X}\right\} dv = -\int\left(\vec{n}, \vec{Z}\right)\vec{X}\, dS,$$

que l'on déduit facilement de la première identité de Green. Permutons $\vec{X}$

(*) Séance du 29 octobre 1951.

avec $\vec{Z}$ et additionnons. Introduisant les identités

$$\operatorname{grad}(\vec{X}, \vec{Z}) = (\vec{X}, \operatorname{grad})\vec{Z} + (\vec{Z}, \operatorname{grad})\vec{X} + [\vec{X}, \operatorname{rot}\vec{Z}] + [\vec{Z}, \operatorname{rot}\vec{X}],$$
$$\int \operatorname{grad}(\vec{X}, \vec{Z})\, dv = -\int (\vec{X}, \vec{Z})\vec{n}\, dS,$$

on obtient facilement

$$(2)\quad \int \left\{ \vec{X} \operatorname{div}\vec{Z} + \vec{Z} \operatorname{div}\vec{X} + [\operatorname{rot}\vec{X}, \vec{Z}] + [\operatorname{rot}\vec{Z}, \vec{X}] \right\} dv$$
$$= -\int \left\{ (\vec{n}, \vec{X})\vec{Z} + [[\vec{n}, \vec{X}], \vec{Z}] \right\} dS \quad = -\int \left\{ (\vec{n}, \vec{Z})\vec{X} + [[\vec{n}, \vec{Z}], \vec{X}] \right\} dS.$$

Cette identité remarquable a été utilisée dans le temps par Vaschy et Pomey en théorie de l'électricité.

Soit maintenant P un point paramètre, intérieur ou extérieur au domaine v, r la distance PQ. Considérons dans le vide une onde monochromatique de fréquence $kc/2\pi$. Pour appliquer l'identité au cas qui nous intéresse faisons

$$(3)\qquad \vec{X} = \vec{E}, \qquad \vec{Z} = \operatorname{grad}\Phi, \qquad \Phi = \frac{e^{-ikr}}{r}$$

et introduisons les équations de Maxwell dépourvues des charges et des courants électriques et magnétiques

$$(4)\qquad \operatorname{rot}\vec{E} = -ik\vec{H}, \qquad \operatorname{div}\vec{H} = 0;$$
$$(5)\qquad \operatorname{rot}\vec{H} = \quad ik\vec{E}, \qquad \operatorname{div}\vec{E} = 0.$$

Nous avons $\operatorname{div}\vec{Z} = \operatorname{lap}\Phi = -k^2\Phi$ et, d'autre part,

$$[\operatorname{rot}\vec{E}, \operatorname{grad}\Phi] = -ik[\vec{H}, \operatorname{grad}\Phi] = k^2\Phi\vec{E} + ik \operatorname{rot}(\Phi\vec{H}).$$

Utilisant ensuite la formule du rotationnel il vient

$$(6)\qquad \int \left\{ -ik[\vec{n}, \vec{H}]\Phi + (\vec{n}, \vec{E}) \operatorname{grad}\Phi + \left[[\vec{n}, \vec{E}], \operatorname{grad}\Phi\right] \right\} dS = 0.$$

La fonction Φ devient infinie au point $P(r=0)$ si ce point est intérieur à v. Pour lever la difficulté on considère une sphère S' de centre P dont on fait tendre le rayon R vers zéro. Le domaine v est alors limité par S et S'. Le premier terme de l'intégrale (6) étendue à S' tend vers zéro avec R, les deux autres tendent vers $-4\pi\vec{E}(P)$. On a finalement

$$(7)\qquad 0 \quad \text{ou} \quad 4\pi\vec{E}(P) = \int \left\{ -ik[\vec{n}, \vec{H}]\Phi + (\vec{n}, \vec{E}) \operatorname{grad}\Phi + \left[[\vec{n}, \vec{E}], \operatorname{grad}\Phi\right] \right\} dS,$$

0, si P est extérieur, $4\pi\vec{E}(P)$ si P est intérieur à v.

Les équations de Maxwell étant invariantes dans la transformation $\vec{E} \to \vec{H}$ et $\vec{H} \to -\vec{E}$, on a aussi

$$(8) \qquad 0 \quad \text{ou} \quad 4\pi \vec{H}(P) = \int \left\{ ik[\vec{n}, \vec{E}]\Phi + (\vec{n}, \vec{H})\,\text{grad}\,\Phi + \left[[\vec{n}, \vec{H}], \text{grad}\,\Phi\right] \right\} dS.$$

Ce sont les formules de Larmor-Tedone ([1]) retrouvées sous cette forme par Stratton et Chu ([2]). En effet si l'on introduit les potentiels V, $\vec{A}$ et les antipotentiels V', $\vec{A}'$ électromagnétiques, définis par

$$(9) \qquad V = \frac{1}{4\pi}\int (\vec{n}, \vec{E})\,\Phi\, dS, \qquad \vec{A} = \frac{c}{4\pi}\int [\vec{n}, \vec{H}]\,\Phi\, dS,$$

$$V' = \frac{1}{4\pi}\int -(\vec{n}, \vec{H})\,\Phi\, dS, \qquad \vec{A}' = \frac{c}{4\pi}\int [\vec{n}, \vec{E}]\,\Phi\, dS,$$

ces formules prennent la forme, si P est intérieur à v :

$$(10) \qquad \vec{E} = -ik\vec{A} - \text{grad}_P V + \text{rot}_P \vec{A}',$$

$$(11) \qquad \vec{H} = ik\vec{A}' + \text{grad}_P V' + \text{rot}_P \vec{A}.$$

Dans le plus simple problème de diffraction on doit intégrer dans les formules (9) non pas sur une surface S fermée, mais sur une surface Σ limitée par un contour γ. Dans ce cas les formules (10) et (11) ne satisfont plus aux équations de Maxwell. On vérifie que les relations de Lorentz entre les potentiels, garantes analytiques des équations de conservation, si elles sont identiquement satisfaites dans le cas de la surface S (fermée) ne le sont plus dans le cas de la surface Σ. Pour que V et $\vec{A}$ soient de véritables potentiels électromagnétiques ils doivent satisfaire la relation $\dot{V} + c\,\text{div}\,\vec{A} = 0$, ce qui donne

$$ikV_P = ik\int (\vec{n}, \vec{E})\,\Phi\, dS = -\text{div}_P \int [\vec{n}, \vec{H}]\,\Phi\, dS.$$

On a une relation analogue pour V'_P. Si l'on substitue en (10) et (11) il vient

$$\vec{E} = -ik\vec{A} + \frac{1}{ik}\text{grad}_P\,\text{div}_P\,\vec{A} + \text{rot}_P\,\vec{A}', \qquad \vec{H} = ik\vec{A}' - \frac{1}{ik}\text{grad}_P\,\text{div}_P\,\vec{A}' + \text{rot}_P\,\vec{A}.$$

Ce sont les formules proposées par le professeur L. de Broglie ([3]) qui contiennent des intégrales de surface équivalentes aux intégrales de contour des formules de Kotler.

([1]) V. Baker et Copson, *The Mathematical Theory of Huygens Principle.*

([2]) Stratton et Chu, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 99.

([3]) *Progagations guidées des ondes électromagnétiques.*

Note du présentateur. — La démonstration développée dans la Note de M. António da Silveira est extrêmement voisine de celle que M. Émile Durand a donnée indépendamment dans une Note récente [*Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1008].

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la chaleur spécifique du benzène aux basses températures.* Note de M. **Henri Poulet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le calcul de la chaleur moléculaire du benzène cristallisé à partir des fréquences du spectre de diffusion est en accord avec l'hypothèse que les raies 35 et 69 cm^{-1} sont dues à des fréquences fondamentales.

Lord, Ahlberg et Andrews (1) ont calculé la chaleur moléculaire du benzène en considérant que les vibrations intermoléculaires et les vibrations de torsion (pivotements) des molécules, inconnues à cette époque, pouvaient être représentées par un seul terme de Debye 6 RD (θ/T) dans lequel $\theta = 150°$.

Mais à la suite des travaux de Fruhling (2) sur les raies de basses fréquences du spectre Raman d'un monocristal, raies dues aux pivotements des molécules autour de leurs axes d'inertie, il apparaît qu'une évaluation plus rigoureuse de la chaleur moléculaire doit en tenir compte (3). La contribution à la chaleur moléculaire est calculée à l'aide de fonctions d'Einstein, ces fréquences étant des fréquences optiques. Ces raies, au nombre de quatre ($\nu_1 = 35$ cm^{-1} ; $\nu_2 = 63$ cm^{-1} ; $\nu_3 = 69$ cm^{-1} ; $\nu_4 = 105$ cm^{-1}, à 0°C), dépendent fortement de la température et les variations de leurs fréquences ont été étudiées entre — 10° et — 190° C (4); il nous a paru légitime d'extrapoler les données jusqu'au voisinage du zéro absolu.

Le dénombrement des mouvements conduit pour la chaleur moléculaire du benzène à la formule :

$$(1)\qquad 4\,C_v = 3\,RD\left(\frac{\theta_m}{T}\right) + R\sum_1^9 E\left(\frac{\theta_k}{T}\right) + R\sum_1^{12} E\left(\frac{\theta_j}{T}\right) + 4R\sum_1^{30} E\left(\frac{\theta_i}{T}\right),$$

dans laquelle les indices m, k, j, i correspondent respectivement aux fréquences acoustiques, de translation, de pivotement et aux fréquences internes de la molécule isolée, qui ne diffèrent pas dans le cristal, à la précision des mesures près, des fréquences de la molécule dans le liquide. Ces dernières

(1) *J. of Chem. Phys.*, 1, 1937, p. 649.

(2) *J. de Phys.*, 9, 1948, p. 84; *J. of Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1119 et *Thèse*, Paris, 1950.

(3) M. Rousset a obtenu des valeurs inexactes en calculant la chaleur moléculaire du benzène (*Comptes rendus*, 219, 1944, p. 546), parce qu'il a utilisé par erreur non pas les fonctions d'Einstein E, mais leurs valeurs déjà multipliées par R/J.

(4) Ichishima, Mizushima, *J. of Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1686.

sont connues : leur contribution à la chaleur moléculaire a été calculée par Lord [1], ainsi que la correction $C_p - C_v$. Nous les utiliserons, en notant que ces deux séries de valeurs ne jouent qu'un rôle assez faible jusqu'à 100° K.

Les oscillations de translation s'effectuent suivant les axes de la maille; elles sont toutes du type *u*; il s'ensuit qu'elles sont inactives en diffusion, elles sont aussi inactives en infrarouge [2]. Par conséquent, nous ne pouvons les utiliser, mais nous remarquons que le réseau des centres de gravité des molécules peut être considéré comme un réseau unique de points congruents [5]. Cela revient à inclure ces fréquences de translation dans les fréquences acoustiques. Aux très basses températures ($T \leq 8°$ K), elles interviennent seules dans le calcul de C_v, ce qui permet de déterminer la température caractéristique $\theta_m = 116°$ K. Avec cette hypothèse, l'expression (1) devient :

$$C_v = 3\,\mathrm{RD}\left(\frac{\theta_m}{T}\right) + \frac{1}{4}\mathrm{R}\sum_{1}^{12}\mathrm{E}\left(\frac{\theta_j}{T}\right) + \mathrm{R}\sum_{1}^{30}\mathrm{E}\left(\frac{\theta_i}{T}\right). \tag{2}$$

Les 12 fréquences de pivotement, actives en diffusion, se décomposent comme suit :

a. pivotements autour des axes d'inertie U et V dans le plan de la molécule : quatre fréquences, non séparables expérimentalement, égales à 63 cm⁻¹, et quatre fréquences également non séparables, égales à 105 cm⁻¹.

b. pivotements autour de l'axe sénaire W : deux fréquences égales à 35 cm⁻¹ et deux fréquences égales à 69 cm⁻¹. Pour expliquer le caractère de polarisation de ces raies, Fruhling a dû supposer que le pivotement autour de l'axe d'ordre 6 entraînait une déformation intense de la polarisabilité, les fréquences diffusées étant doubles des fréquences mécaniques de pivotement.

Comme nous allons le voir, le calcul de la chaleur moléculaire ne semble pas devoir confirmer cette hypothèse. Voici les résultats obtenus en utilisant la formule (2) et les fréquences : 35, 69, 63 et 105 cm⁻¹, compte tenu de leur variation avec la température [4] :

T° K.	C_p calc.	C_p obs [1].	T° K.	C_p calc.	C_p obs.	T° K.	C_p calc.	C_p obs.
4..	0,019	0,0195	20..	2,07	1,84	60..	9,09	9,32
6..	0,064	0,065	25..	3,28	3,00	70..	9,96	10,16
8..	0,153	0,147	30..	4,46	4,24	80..	10,69	10,85
10..	0,301	0,346	40..	6,46	6,47	90..	11,34	11,44
15..	0,997	0,920	50..	7,95	8,14	100..	11,96	11,99

L'utilisation des fréquences 35/2 et 69/2 cm⁻¹ donnerait des valeurs trop fortes pour C_p.

---

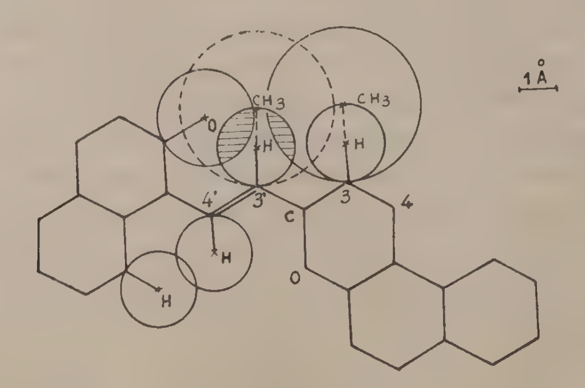
(5) A. Rousset, *La diffusion de la lumière par les molécules rigides*. Gauthier-Villars, Paris, 1947.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets stériques de substituants au voisinage du carbone central sur la thermochromie des bis-β-naphtopyrylospiranes*. Note (*) de M. **Paul Rumpf** et M[lle] **Odile Chaudé**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des considérations stériques faisant intervenir la règle de coplanéité des systèmes mésomères et les tensions de cycles permettent d'interpréter l'influence de substituants hydrocarbonés sur les chaleurs de transformation de divers pyrylospiranes en forme colorée.

Le but de la présente Note est l'interprétation des différences observées (1) entre les chaleurs de transformation de divers *bis*-β-naphtopyrylospiranes substitués en 3 et 3′, c'est-à-dire sur les carbones voisins du carbone central.

La forme incolore, à carbone central tétraédrique, est constituée par deux parties situées dans des plans sensiblement perpendiculaires. Lors de l'ouverture d'un cycle oxygéné, le passage du carbone central à l'état tricoordiné permet l'apparition de la couleur par transformation de la molécule en un système mésomère unique (2); mais on sait que cette mésomérie implique une coplanéité plus ou moins parfaite de l'ensemble de la molécule.



Considérons tout d'abord le cas où une position 3 au plus est substituée. A l'aide des modèles de Stuart-Leybold, on voit aisément que, pour la forme ouverte, la configuration la moins encombrée peut être représentée par la figure ci-jointe : le substituant est nécessairement situé sur le cycle non ouvert; la coplanéité n'est que très faiblement gênée par l'interaction entre $H_{3'}$ et O. Les substituants en 3 autres que l'hydrogène tendent égale-

(*) Séance du 12 novembre 1951.

(1) O. Chaudé et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 405.

(2) P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 11, 1944, p. 284-288.

ment à s'opposer à la planéité de la forme ouverte, mais cet encombrement n'est pas suffisant pour empêcher l'établissement d'un système mésomère unique, à condition toutefois que les groupements particulièrement volumineux aient tourné d'un certain angle en dehors du plan du reste de la molécule. La faible gêne stérique apportée par ces substituants en 3 (qui n'intervient pas pour la forme fermée) se traduit par une énergie d'interpénétration que surmonte l'effet énergétique de la mésomérie, mais qui diminue d'autant la stabilité de la forme ouverte. Sur le tableau de la Note [1], on voit effectivement que l'endothermicité du passage à la forme colorée est plus faible pour le composé (I) que pour les spiranes substitués. On voit aussi que les chaleurs de transformation des composés (II) et (III) sont très peu différentes : à condition que l'isopropyle se place en dehors du plan du système ouvert, son encombrement est à peine supérieur à celui du méthyle. Bien que l'encombrement d'un groupement phényle soit à peu près égal à celui d'un isopropyle, le composé (IV) a une chaleur de transformation plus grande : l'examen des modèles montre que si le phényle doit se placer en dehors du plan de la molécule ouverte, rien ne l'empêche de se conjuguer avec la partie correspondante de la molécule fermée; d'où la nécessité d'un apport d'énergie supplémentaire, correspondant à la rupture de conjugaison du phényle, pour passer à la forme ouverte.

Dans le cas de deux substituants en 3 et 3′, la forme ouverte que l'on peut envisager n'est plus plane; elle est donc très défavorisée du point de vue énergétique. C'est ainsi que, même pour le diméthyl-3.3′ *bis*-β-naphtopyrylospirane, on ne peut faire apparaître de coloration par simple élévation de la température. Pour le cyclodiméthylène-3.3′ *bis*-β-naphtopyrylospirane (V), la petitesse des angles intérieurs du cycle penta-atomique entraîne une déflexion de la liaison $C_{3'}$—$C_{\text{méthylénique}}$ dans un sens tel qu'elle diminue l'encombrement stérique. La résistance à la coplanéité est cependant plus grande pour le composé (V) que pour les spiranes monosubstitués et l'on pourrait s'attendre à l'absence de thermochromie, si le pont diméthylénique ne diminuait pas la stabilité de la forme fermée en exerçant de fortes tensions sur les cycles oxygénés dans le sens d'une ouverture. Dans le cas d'un pont tri- ou tétraméthylénique, cet effet de tension sur la molécule fermée tend à disparaître, en même temps que l'encombrement stérique augmente dans la forme ouverte : la thermochromie, nette pour le composé (V), se montre très faible pour le cyclotriméthylène-3.3′ *bis*-β-naphtopyrylospirane et inexistante pour le cyclotétraméthylène-3.3′ *bis*-β-naphtopyrylospirane.

Le fait que les maximum d'absorption soient situés à la même longueur d'onde prouve effectivement que les divers *bis*-β-naphtopyrylospiranes thermochromes admettent une même forme ouverte suffisamment plane. L'absence d'influence du phényle sur le spectre de la forme ouverte, contrai-

rement à ce que l'on constate pour la forme fermée, montre que le substituant en position 3 est bien en dehors du plan de l'ensemble de la molécule colorée.

L'action des acides sur tous ces composés provoque aussi une coloration, généralement comparable à celle qui est obtenue par chauffage. Mais l'ouverture acide, facilitée par la fixation d'un ion H^+, peut avoir lieu même quand la planéité de la forme ouverte n'est pas parfaitement réalisable; on observe alors un effet hypsochrome, de plus en plus prononcé si l'on étudie successivement les dérivés cyclodiméthylénique, cyclotriméthylénique et diméthylé en 3 et 3′.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductivité électrique des solutions d'acide fluoborique et de divers fluoborates métalliques.* Note de Mlle **Élisabeth Billard**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la conductivité des solutions d'acide fluoborique et de divers fluoborates met en évidence deux sortes d'acide : pour les concentrations élevées, il semble que l'on soit en présence du véritable acide fluoborique $(BF_4)H$ et pour les faibles concentrations, d'un acide hydroxyfluoborique.

Nos recherches ont porté sur l'acide fluoborique et sur les fluoborates de cadmium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de manganèse et de nickel que nous avons préparés par action du carbonate ou de l'oxyde métallique sur l'acide fluoborique [1].

Les mesures électriques ont été effectuées avec un pont de Kohlrausch muni d'un amplificateur à deux étages avec haut-parleur; un réglage convenable de cet amplificateur permettait de repérer le minimum avec une grande précision. La température du liquide était maintenue constante à 0°,1C et nous avons travaillé entre 20 et 30°C.

Donnons quelques résultats numériques, pour l'acide fluoborique, à 20°C, c désigne la concentration en équivalents, χ est la conductivité spécifique et Λ la conductivité équivalente.

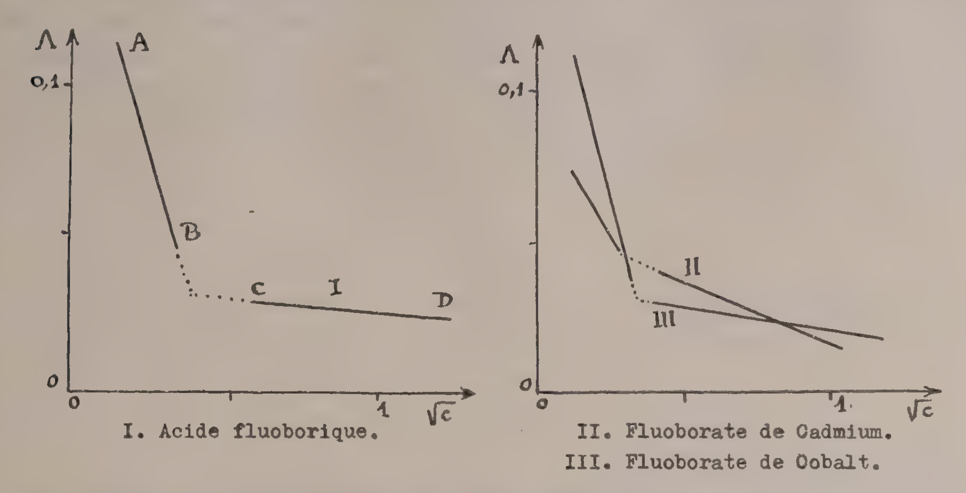
c.	$\sqrt{c}$.	χ.	Λ.
1,38	1,117	0,0412	0,298
0,138	0,371	0,0443	0,321
0,055	0,234	0,0514	0,934
0,028	0,167	0,0256	0,914
0,014	0,118	0,0152	1,08

Appliquons la relation de Kohlrausch : $\Lambda = \Lambda\infty - a\sqrt{c}$ et représentons les variations de la conductivité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration calculée en équivalents.

Nous obtenons, pour chacune des solutions étudiées, une courbe qui présente

[1] *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1951.

deux branches sensiblement rectilignes, mais de pentes nettement différentes. Les figures ci-dessous reproduisent trois de ces diagrammes. Les autres composés étudiés conduisent à des résultats analogues; la discontinuité est cependant moins nette dans le cas des fluoborates de cuivre et de nickel.



I. Acide fluoborique.

II. Fluoborate de Cadmium.
III. Fluoborate de Cobalt.

La branche CD à faible coefficient angulaire correspond sans doute à l'acide fluoborique BF_4H et la branche AB à un acide hydroxyfluoborique, probablement $[BF_3(OH)]H$ beaucoup plus fort.

Ces premiers résultats de l'étude que nous avons entreprise étendent et complètent ceux de Wamser [2]. Les mesures conductrimétriques nous permettent de suivre l'évolution au cours du temps de ces diverses solutions.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les règles pratiques du dénombrement des intégrales moléculaires intervenant dans le calcul des interactions de configuration.* Note [*] de MM. **Odilon Chalvet**, **Raymond Daudel**, M[me] **Monique Roux**, MM. **Camille Sándorfy** et **Claude Vroelant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des travaux récents [1] ayant souligné l'importance de l'interaction configurationnelle, il nous a semblé utile de présenter sous une forme simple et systématique les règles qui permettent de mener à bien les calculs.

Chaque configuration est définie par l'ensemble des *spinorbitales* moléculaires occupées par un électron.

---

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 1209. *Voir* aussi : Booth and Martin, *Boron Trifluoride and its derivatives*, p. 93 et 94, New-York et Londres, 1949.

(*) Séance du 5 novembre 1951.

(1) *Voir* par exemple : Coulson et Fischer, *Phil. Mag.*, **11**, 1949, p. 386; Craig, *Proc. Roy. Soc.*, A, **200**, 1950, p. 272; Jacobs, *Proc. Phys. Soc.*, **42**, 1949, p. 710; Sandorfy, *Comptes rendus*, **252**, 1951, p. 2449; Daudel et Laforgue, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 623.

Pour un problème à n électrons il y a deux n niveaux électroniques L. C. A. O. A chaque niveau i correspond deux fonctions spinorbitales $\varphi_{i\alpha}$ et $\varphi_{i\beta}$ selon le spin. Une configuration donnée sera notée en plaçant dans deux parenthèses les indices i des spinorbitales occupées : dans la première parenthèse ceux correspondant aux spins α, dans la seconde ceux relatifs aux spins β; dans chaque parenthèse les indices sont rangés dans l'ordre des niveaux. La fonction Φ_p, associée à la configuration p est alors *un* déterminant du type de Slater construit sur les φ. Le calcul des interactions de configuration se ramène à l'expression des éléments de matrice :

$$H_{pq} = \int \Phi_q H \Phi_p \, d\tau$$

en fonction des intégrales

$$\varepsilon_i = (ii,) = \int \varphi_i(u)\, h\, \varphi_i(u)\, d\tau_u, \qquad \varepsilon_{ij} = (ij,) = \int \varphi_i(u)\, h\, \varphi_j(u)\, d\tau_u$$

(h représente l'énergie cinétique et l'interaction avec les cœurs)

$$\gamma_{ij} = (ii, jj) = \int \varphi_i(u)\, \varphi_j(v)\, \frac{e^2}{r_{uv}}\, \varphi_i(u)\, \varphi_j(v)\, d\tau_u\, d\tau_v,$$

$$\delta_{ij} = (ij, ij) = (ij, ji) = \int \varphi_i(u)\, \varphi_j(v)\, \frac{e^2}{r_{uv}}\, \varphi_j(u)\, \varphi_i(v)\, d\tau_u\, d\tau_v,$$

$$\zeta_{ij}^{kl} = (ij, kl) = \int \varphi_i(u)\, \varphi_k(v)\, \frac{e^2}{r_{uv}}\, \varphi_j(u)\, \varphi_l(v)\, d\tau_u\, d\tau_v.$$

A. *Calcul des termes diagonaux* H_{pp}. Dans ces termes :

a. chaque *spinorbitale* occupée φ_i introduit *une* intégrale $(ii,)$.

b. chaque *couple de spinorbitales* occupées introduit soit *un* terme (ii, ii), soit *un* terme (ii, jj) selon qu'elles correspondent ou non au même niveau.

c. chaque couple de spinorbitales présentant le même spin introduit un terme $-(ij, ij)$

B. *Calcul des termes non diagonaux* H_{pq}. Les configurations p et q ne donnent d'éléments H_{pq} non nuls que si elles ne diffèrent pas par plus de deux spinorbitales occupées et correspondent à la même projection de spin.

a. Si elles diffèrent par deux spinorbitales soit i et j pour p et k et l pour q, (on peut avoir $i = j$ et $k = l$) on aura

$$H_{pq} = (-1)^n (ik, jl) - \tau(-1)^n (il, jk)$$

si l'on convient de donner dans les Φ le signe positif aux permutations qui, dans chaque parenthèse, classent les variables dans l'ordre des niveaux, la première parenthèse contenant les premières variables. τ est égal à zéro si les deux spinorbitales φ_i et φ_j sont de spin différent, à un dans le cas contraire.

On a supposé que dans la notation des configurations p et q on rencontre i avant j et k avant l lorsque ces indices diffèrent.

n présente la parité de la permutation qui transforme la notation de la configuration q en une notation où les spinorbitales occupent le même rang que dans la notation normale de la configuration p, k devant toujours se rencontrer avant l si $k \neq l$.

Si $i = j$ et $k \neq l$ les deux spinorbitales de p différentes de celles de q sont $\varphi_{i\alpha}$ et $\varphi_{i\beta}$; on a alors :

$$H_{pq} = (-1)^n (ik, il).$$

Si $i = j$ et $k = l$,

$$H_{pq} = (-1)^n (ik, ik).$$

b. Si les configurations p et q diffèrent par une seule spinorbitale soit φ_i pour p et φ_k pour q on a dans les mêmes conditions :

$$H_{pq} = (-1)^n \left\{ (ik,) + \sum_{r \neq l} (ik, rr) - \sum_{s \neq l} (is, ks) \right\},$$

r est l'indice d'une spinorbitale occupée. Dans la somme Σ on écrira deux fois l'intégrale (ik, rr) si les configurations contiennent à la fois $\varphi_{r\alpha}$ et $\varphi_{r\beta}$.

s est l'indice d'une spinorbitale occupée de même spin que i.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de quelques thioaluminates.*

Note de M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Extension à un certain nombre de thioaluminates d'une méthode de préparation du sulfure d'aluminium décrite précédemment. Détermination de la structure cristalline par les rayons X : les thioaluminates de zinc et de chrome sont cubiques du type spinelle; ceux de magnésium, de manganèse et de fer rhomboédriques, et celui de plomb quadratique. Passage aux aluminates par grillage; application à la préparation de l'aluminate de plomb.

La préparation du sulfure d'aluminium que nous avons décrite dans une précédente Note [1], a été étendue à des combinaisons de ce corps avec les sulfures de divers métaux bivalents. Ces composés sont peu connus. Il n'existe aucune description de leurs propriétés, en dehors de la couleur, de l'attaque par les acides [2], et, pour le thioaluminate de plomb, de la densité et du point de fusion [3].

Des quantités bien déterminées de fine limaille d'aluminium et du sulfure métallique SM sont mélangées intimement avec un léger excès de soufre.

---

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 334.

(2) Houdard, *Comptes rendus*, **144**, 1907, p. 801 et p. 1114.

(3) Monselire et Scaccabarozzi, *Gaz. chim. italiana*, **67**, 1937, p. 511.

La masse est portée vers 140°, et solidifiée par refroidissement. L'inflammation est réalisée suivant la technique déjà décrite [1], car l'emploi d'un ruban de magnésium ne permet pas d'éviter l'oxydation du produit. Dans les cas du magnésium et du chrome, nous avons utilisé le métal lui-même, passé au tamis 60, au lieu des sulfures correspondants.

La réaction est plus régulière que dans le cas du sulfure d'aluminium seul. Elle aboutit à une transformation totale. Il n'y a jamais de globules d'aluminium fondu ou de métal non combiné au sein de la masse du thioaluminate, ce qui ôterait toute valeur à ce procédé, la proportion d'aluminium par rapport à l'autre métal devant être rigoureusement conservée. Cette régularisation fondamentale de la réaction a été observée dans tous les cas, et doit être attribuée au fait que celle-ci est moins vive et se propage plus lentement.

Ce procédé ne peut cependant s'appliquer au thioaluminate de plomb, car le sulfure de plomb est décomposé par l'aluminium au rouge, avec libération de plomb et formation de sulfure d'aluminium. Il reste alors toujours au fond du creuset un culot de plomb métallique, même en présence d'un très large excès de soufre. Nous avons préparé le thioaluminate de plomb par action de l'hydrogène sulfuré à 900° sur un mélange de limaille d'aluminium et de sulfure de plomb.

Les thioaluminates se présentent sous la forme d'une masse fondue parfaitement homogène et bien cristallisée. En particulier, celui de manganèse montre de nombreux pointements de rhomboèdres, et l'on peut en détacher facilement par clivage de fines lamelles transparentes (faces p).

La structure cristalline de ces corps a été étudiée aux rayons X à l'aide des diagrammes de poudre, et, dans le cas du sel de manganèse, avec un diagramme de cristal tournant réalisé à partir d'une lamelle clivée. Les thioaluminates de manganèse, de magnésium et de fer possèdent une structure identique à maille rhomboédrique particulièrement allongée contenant une molécule. Ceux de zinc et de chrome sont cubiques, du type spinelle. Celui de plomb est quadratique, et contient une molécule par maille. Les données numériques se rapportant à ces structures sont rassemblées dans le tableau ci-contre.

Dans la dernière colonne du tableau figure un volume moléculaire hypothétique obtenu par addition des volumes moléculaires du sulfure d'aluminium $S_3Al_2\alpha$ et du sulfure SM, déduits des dimensions de leur réseau cristallin respectif. Nous avons montré [1] que le volume moléculaire de $S_3Al_2\alpha$ est égal à $637,0/6 = 106,1$ Å^3. Ceux des sulfures SM sont extraits de la bibliographie. Il est remarquable que cette somme soit égale, aux erreurs de détermination près, au volume moléculaire des thioaluminates de magnésium, de manganèse, de fer et de plomb. Les thioaluminates du type spinelle présentent une forte contraction de leur volume moléculaire par rapport à ceux des sulfures correspondants.

Corps.	Systèmes cristallins.	Densité calculée.	Densité mesurée.	Volume moléculaire calculé (Å³).	Volume moléculaire hypot. (Å³).
S_4Al_2Mg.	Rhomboédrique : $a_r = 12,22$ Å $\pm 0,02$, $\alpha = 17°17'$	2,42	2,32	140,5	141,0
S_4Al_2Cr.	Cubique-spinelle : $a = 9,90$ Å $\pm 0,01$	3,18	3,09	121,4	135,2
S_4Al_2Mn.	Rhomboédrique : $a_r = 12,24$ Å $\pm 0,02$, $\alpha = 17°17'$	2,77	2,74	141,4	141,6
S_4Al_2Fe.	Rhomboédrique ; $a_r = 12,09$ Å $\pm 0,03$, $\alpha = 17°18'$	2,88	2,96	136,5	136,1
S_4Al_2Zn.	Cubique-spinelle : $a = 9,99$ Å $\pm 0,01$	3,28	3,25	124,5	145,2
S_4Al_2Pb.	Quadratique : $a = 5,160$ Å $\pm 0,005$, $c = 5,957$ Å $\pm 0,003$.	4,05	4,17	158,6	158,2

Ces corps s'altèrent rapidement à l'humidité atmosphérique, excepté le thioaluminate de manganèse qui n'est que très lentement hydrolysé et celui de chrome qui reste inattaqué par l'eau et les acides dilués.

Le grillage à l'air de ces composés s'effectue selon deux processus différents suivant la nature du métal M, ou plus exactement suivant que l'oxyde stable à chaud est de formule OM, ou de formule différente (O_4Mn_3—O_3Cr_2). Dans le premier cas, les aluminates se forment directement, et nous avons caractérisé aux rayons X les spinelles de magnésium et de zinc, et l'aluminate de calcium. Dans le deuxième cas, l'aluminate se forme transitoirement et s'oxyde finalement avec libération d'alumine : nous l'avons montré dans le cas du thioaluminate de manganèse où nous avons pu isoler la spinelle de manganèse, partiellement oxydée. Cette propriété met en évidence les relations étroites existant entre les thioaluminates et les aluminates, même lorsqu'ils ne cristallisent pas dans le même système. Cette réaction présente un intérêt particulier pour la préparation de l'aluminate de plomb, corps qui ne semble pas avoir été obtenu à ce jour ([4]). Les diagrammes de rayons X caractéristiques de ce corps ne sont pas de type spinelle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxydes d'uranium à composition variable.* Note de MM. **André Boullé**, **Robert Jary** et Mme **Marthe Dominé-Bergès**, présentée par M. Pierre Jolibois.

De nombreux oxydes métalliques présentent des écarts de composition par rapport à la stœchiométrie. D'une manière générale, la mise en évidence de la

([4]) Geller et Bunting, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 31, 1943, p. 255.

variation de composition en phase homogène se heurte toujours aux mêmes difficultés que nous allons examiner dans le cas particulier des oxydes d'uranium, dont nous avons poursuivi l'étude [1].

Tout d'abord, l'influence du mode de préparation des produits étudiés sur leur comportement ultérieur est trop souvent négligée. Or, nous avons montré [2] que l'oxyde UO_2 obtenu à 350° par décomposition sous vide de l'oxalate $C_2O_4UO_2$ se réoxyde directement à l'état UO_3, tandis que, préparé par réduction de l'oxyde U_3O_8 par l'hydrogène à 1000°, il se réoxyde seulement jusqu'au stade U_3O_8 avec apparition intermédiaire du composé U_3O_7 observé par M. Jolibois [3]. Les produits étudiés par les chercheurs américains [4] résultent du chauffage au-dessus de 2000° de mélanges en proportions variables tels que $U + UO_2$, $UO_2 + U_3O_8$, $U_3O_8 + UO_3$; à l'opposé, les chercheurs norvégiens [5] et nous-mêmes effectuons en général les traitements à basse température : 300° à partir d'un oxyde déterminé. Aussi n'est-il pas surprenant que des contradictions apparaissent tant dans les observations d'ordre chimique que dans l'interprétation des spectres X et dans les résultats des délicates mesures de densité.



Apparences successives d'une même raie.

Quant aux variations de composition de la phase homogène, elles se déduisent des gains ou des pertes de poids mesurés ou enregistrés lors des traitements chimiques (oxydation ou réduction) des oxydes d'uranium soumis à l'expérience. Or, certains de ces oxydes sont hygroscopiques, d'autres sont pyrophoriques [6]. Néanmoins, le soin apporté aux pesées et l'interprétation précise des spectres X (rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cuivre) grâce aux notions de pseudo-symétrie développées par MM. Chaudron et Faivre [7] permettent de conclure à l'existence de phases homogènes de composition variable telles que $UO_2 \rightarrow UO_{2,33}$ (U_3O_7).

L'explication satisfaisante de la formation du corps U_3O_7 ne permet pas de préciser si l'on est en présence d'un composé défini stable dans l'intervalle de

(1) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 214.
(2) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 300.
(3) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1935.
(4) Rundle et coll., *J. Amer Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 1 et 99.
(5) Gronvold et Haraldsen, *Nature*, **162**, 1948, p. 69.
(6) Eichner, Goldschmidt et Vertes, *Bull. Soc. Chim.*, (5e série), **18**, 1951, p. 140.
(7) Chaudron et Faivre, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 903; Faivre, *Arch. Orig. C. N. R. S.*, n° 308.

température 185-290° (déduit des analyses thermogravimétriques : paliers présentés par les courbes d'oxydation). En effet, les spectres X d'échantillons résultant de trempes effectuées dans cet intervalle présentent de légères modifications. On obtient à basse température le spectre de la structure cubique à faces centrées de UO_2, puis on constate un élargissement des raies sur un bord déterminé (sauf des raies 111 et 222 qui, théoriquement, ne doivent pas être affectées) qui se résout finalement en un doublet caractéristique de la pseudo-symétrie. La mesure des écarts de ces doublets est en parfait accord avec les écarts calculés à partir des formules données par M. Faivre [7]; aussi, peut-on attribuer à U_3O_7 une structure quadratique déduite par pseudo-symétrie d'un réseau limite cubique à faces centrées.

Ce composé U_3O_7 est susceptible : soit de redonner l'oxyde UO_2 par chauffage progressif jusqu'à 600° sous vide; soit de fixer de l'oxygène avec apparition d'une nouvelle phase caractérisée par la structure U_3O_8 et l'on assiste alors, avec un chauffage suffisamment lent, à l'évolution d'un mélange qui s'enrichit progressivement en oxyde U_3O_8($UO_{2,67}$). L'identification d'une phase nouvelle à l'aide de son spectre de poudre exige qu'elle existe en proportion notable dans le mélange; néanmoins, par raison de continuité, on peut considérer que les compositions $UO_{2,33}$ et $UO_{2,67}$ limitent le domaine d'existence des mélanges $U_3O_7 — U_3O_8$ observés. Une autre cause d'imprécision a été relevée dans le cas de l'uranium : certains auteurs déterminent la limite inférieure (soit $UO_{2,56}$) du domaine U_3O_8 en examinant les spectres X des produits de réduction de l'oxyde U_3O_8 par l'hydrogène à 330°. Or, nous avons constaté que *seule* la mesure du volume d'hydrogène consommé (à l'aide d'un appareillage déjà décrit) [2] permet de suivre la réaction; ce volume correspond à la réduction jusqu'au stade UO_2, mais le produit obtenu dans ces conditions (même après un refroidissement prolongé dans l'hydrogène) se réoxyde spontanément à l'air et sa pesée n'a plus alors aucune signification.

L'évolution décrite ci-dessus lors de l'oxydation de U_3O_7 aboutit à l'oxyde U_3O_8 sans étapes intermédiaires; le composé U_2O_5($UO_{2,5}$) signalé parfois n'apparaît pas; il résulterait en particulier [4], [5] du chauffage à 1 000° sous vide de mélanges $UO_2 + U_3O_8$ (équivalent à $2U_2O_5$); ce mode opératoire a été reproduit sans succès; les spectres X des produits obtenus ne révèlent pas de modifications appréciables des mélanges de départ. Quant au spectre de l'oxyde U_3O_8, il a été étudié également avec soin. Les calculs faits permettent encore ici de retrouver parfaitement les écarts des doublets observés et confirment la structure orthorhombique du composé U_3O_8 déduite par pseudo-symétrie d'un réseau limite hexagonal.

En résumé, nous avons apporté, dans le cas des oxydes d'uranium, une nouvelle contribution à la connaissance des « combinaisons ioniques à composition variable » grâce à l'emploi conjugué et nécessaire de diverses techniques et à l'application des notions de pseudo-symétrie. Les difficultés

inhérentes à ce genre d'études et qui ont fait l'objet d'un exposé d'ensemble ([8]) ne sont pas entièrement résolues. En particulier, pour les composés tels que U_4O_9, les modifications observées sur les spectres X (auxquelles ne correspond aucune variation décelable de composition) ne peuvent être interprétées d'une manière satisfaisante et semblent difficilement conciliables avec la notion actuelle de composé défini.

CHIMIE MINÉRALE. — *La réhydratation des alumines et sa signification pour l'interprétation des isothermes d'adsorption de l'eau.* Note de M. **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Pascal.

Les possibilités et les conditions de réhydratation de l'oxyde d'aluminium anhydre ont été étudiées. On a constaté que l'adsorption de vapeur d'eau provoque une altération de structure des alumines calcinées pouvant aller jusqu'à formation des hydrates d'aluminium. Ce fait expliquerait le caractère irréversible des isothermes d'adsorption d'eau observé pour certaines alumines calcinées.

Récemment Kiselev et Smirnova ont constaté certaines anomalies dans les isothermes de vapeur d'eau obtenues avec une alumine calcinée à 50° C. Une telle isotherme est caractérisée par le fait que les points d'origine du premier et du deuxième cycle d'adsorption ne s'identifient pas; une partie de l'eau adsorbée pendant le premier cycle d'adsorption est retenue définitivement. Ce fait a été confirmé par Papée qui a signalé des isothermes d'adsorption d'eau semblables pour des alumines obtenues par calcination de bayerite ou de boehmite à des températures variables.

On peut penser que les isothermes observées par Kiselev et Smirnova ([1]) et par Papée indiqueraient une altération de structure de la préparation pendant l'adsorption de l'eau ou plus précisément, la reconversion d'une fraction ou de la totalité de celle-ci en hydrate.

Il y a peu d'informations accessibles sur les possibilités et les conditions de réhydratation, c'est-à-dire sur la reconversion d'oxyde anhydre en hydrate. Laubengayer et Weisz ([2]) ont observé l'hydratation d'une alumine anhydre avec la formation de boehmite par l'action de vapeur d'eau sous pression et à des températures allant de 200° à 400° C. Fricke et Jockers ([3]) ont traité une alumine calcinée à 400° C par l'eau bouillante et ont pu mettre en évidence la formation de boehmite, d'hydrargillite et de bayerite.

Nous nous sommes proposé d'étudier les possibilités de réhydratation des alumines anhydres à des températures moins élevées, plus particulièrement

---

([8]) Benard, *Bull. Soc. Chim.*, (5e série), **18**, 1951, p. 295.

([1]) *Zhur. Fiz. Khim.*, **23**, 1949, p. 1018.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1943, p. 247.

([3]) *Z. anorg. Chem.*, **262**, 1950, p. 3.

aux conditions correspondantes à celles qui sont réalisées lors des expériences d'adsorption de vapeur d'eau.

Les échantillons d'alumine étudiés ont été obtenus par calcination d'un gel à structure de boehmite, traité aux températures indiquées dans le tableau ci-dessous [les précisions sur le mode et les conditions de traitement thermique sont résumées ailleurs ([4]), ([5])]. Aux rayons X tous les échantillons s'identifient avec l'alumine êta de Stumpf ([6]) et ses collaborateurs.

Une première série d'expériences a été faite avec certains échantillons mis en suspension dans l'eau; la suspension a été ensuite chauffée à l'étuve à 37 ou à 80° C. Nous avons constaté que l'hydratation se fait relativement vite et que la structure de l'hydrate obtenue dépend de la température à laquelle la suspension d'oxyde dans l'eau a été soumise. A titre d'exemple nous indiquons que nous avons observé pour l'échantillon 160 à 37° C (*voir* le tableau ci-dessous) l'apparition des raies les plus intenses de l'hydrargillite au bout de 3 jours de séjour et pour le même échantillon soumis à 80° C l'apparition des raies caractérisant la boehmite.

L'échantillon 166 montre aussi l'apparition d'hydrargillite ou de boehmite suivant la température d'expérience, seulement le temps nécessaire pour qu'on puisse constater la formation de ces phases est considérablement plus long : une semaine environ.

Cependant les conditions de ces expériences ne sont pas encore celles réalisées pendant les expériences d'adsorption. Nous avons donc entrepris une deuxième série d'essais en plaçant les échantillons dans des récipients clos, contenant de la vapeur d'eau à saturation et à 37°C. Par rapport à la série précédente, la vitesse de réhydratation dans ces nouvelles conditions est beaucoup plus lente. Malgré tout, ce phénomène est nettement décelable pour certains échantillons au bout d'une semaine de séjour dans la vapeur d'eau. Quelques résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Échantillons.	Température de calcination (°C).	Structure après un séjour de 1 semaine.	3 semaines.	5 semaines.
160	400	H + B + η	–	–
161	500	η	H + B + η	
164	700	η	H + B + η	–
165	800	η	η + (H ?)	H + B + η
166	900	η	η	H + (B ?) + η

(H, hydrargillite; B, boehmite; η, alumine η).

On constate que la vitesse de réhydratation et la quantité d'oxyde (telle qu'on peut l'évaluer qualitativement d'après l'intensité relative du spectre des rayons X) qui subit cette transformation, dépendent de la température à laquelle l'échantillon a été calciné.

([4]) Blanchin, *Thèse*, Lyon, 1951.

([5]) Blanchin, Imelik et Prettre, *Comptes rendus*, 223, 1951, p. 1106.

([6]) Stumpf, Russel, Newsome et Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1398.

Notons aussi que, par exposition prolongée à la vapeur d'eau, l'alumine êta et les hydrates formés donnent des diagrammes de plus en plus nets. Ainsi par exemple, les produits 161 et 164 caractérisés par un diagramme relativement très flou d'alumine êta montrent une évolution déjà bien avant l'apparition de la phase hydratée : les raies deviennent beaucoup plus nettes et mieux définies.

En face de ces résultats, il semble donc probable que l'adsorption d'eau provoque une altération de structure d'oxyde anhydre pouvant aller jusqu'à formation des hydrates d'aluminium définis. L'eau retenue serait alors liée chimiquement (elle ne peut évidemment pas être enlevée dans les conditions normales de désorption), ce qui expliquerait le caractère irréversible des isothermes d'adsorption de l'eau. Toutefois, une étude systématique et quantitative se révèle nécessaire pour préciser ce phénomène.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la détermination du domaine d'existence et des produits de solubilité des bromures basiques de plomb.* Note de Mlle **Berthe Charreton**, présentée par M. Louis Hackspill.

En précipitant par une base soluble des solutions de Br_2Pb il se forme successivement deux sels basiques $PbBr_2$, $Pb(OH)_2$, sel mono et $PbBr_2$, $3\,Pb(OH)_2$ sel tribasique. Les produits de solubilité de ces sels ont été calculés d'après les mesures de concentration des ions OH^- et Br^- en solution :

$$S_1 = (Pb^{++})(Br^-)(OH^-) = 2.10^{-15} \quad \text{et} \quad S_2 = (Pb^{++})(Br^-)^{1/2}(OH^-)^{3/2} \# 10^{-17}.$$

Dans des Notes précédentes [1] nous avons étudié le domaine d'existence des chlorures mono et tribasique de plomb et déterminé les produits de solubilité de ces deux sels. Nous résumons ici une étude semblable sur les bromures basiques de plomb.

Ces composés sont obtenus en faisant agir une base soluble, soude ou diéthylamine, sur des solutions de Br_2Pb de différentes concentrations en présence ou non de sel neutre BrNa.

Pour chaque solution, nous reportons en fonction de a [2], successivement : le rapport des conductibilités $C(a)/C(a=0)$, le pH, l'activité des ions Br^- [3], la concentration totale du brome en solution (dosage potentiométrique au nitrate d'argent).

Les mesures ont été faites après un vieillissement prolongé des solutions :

---

[1] P. Deschamps et B. Charreton, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1228; 232, 1951, p. 162.

[2] $$a = \frac{\text{quantité de base ajoutée}}{\text{quantité théorique exigée pour la précipitation de l'hydroxyde}}.$$

[3] Mesurée par la différence de potentiel entre une électrode indicatrice (fil d'argent bromuré) et une électrode à calomel.

trois semaines lorsqu'on opère en présence ou non de sel neutre avec la diéthylamine comme base (la courbe de pH est reproductible au bout de trois mois), 55 jours lors des expériences avec la soude sans sel neutre.

Sel monobasique. — Que ce soit pour une concentration 0,005 M ou 0,01 M, avec la soude ou la diéthylamine, toutes les courbes ainsi obtenues montrent nettement l'existence du sel monobasique $PbBr_2$, $Pb(OH)_2$ ou PbBrOH. En effet, le rapport des conductibilités, l'activité des ions Br^-, la contraction totale du brome en solution passent par un minimum très accentué pour $a = 0,5$. Pour cette même valeur de a, on observe une variation brusque de pH et l'on vérifie, en appliquant la formule de M. Geloso et P. Deschamps [4], que l'indice de basicité x est bien égal à l'unité.

Les courbes d'activité des ions Br^- et de la concentration totale du brome en solution ne se correspondent pas bien, ce qui s'explique par la dissociation incomplète de Br_2Pb et la présence d'ions $PbBr^+$. L'activité mesurée est celle des ions Br^- alors que les mesures potentiométriques donnent la concentration totale du brome en solution (somme des concentrations des ions Br^- et $PbBr^+$).

Soit K la constante d'équilibre $(Br^-)(Pb^{++})/(PbBr^+)$. D'après nos résultats expérimentaux, il est possible de calculer cette constante qui a pour valeur environ 10^{-2}.

On a d'autre part le produit de solubilité S_1 de PbBrOH, soit :

(1) $$S_1 = (Pb^{++})(Br^-)(OH^-)$$

(2) $$\text{ou } S_1 = K(PbBr^+)(OH^-)$$

En présence d'un gros excès de sel neutre BrNa 0,1 N avec $Br_2Pb = 0,0056$ M nous appliquons la relation (2). En effet, on peut admettre, dans ce cas, qu'il n'y a que des ions $PbBr^+$. On trouve : $S_1 = 2,5 . 10^{-15}$.

S'il n'y a pas de sel neutre le calcul se fait en tenant compte uniquement des ions Pb^{++} à condition de se placer au moment où la précipitation du sel monobasique est presque complète ($a = 0,45$ par exemple). On trouve $S_1 = 1,5 . 10^{-15}$.

La valeur moyenne de S_1 est $2 . 10^{-15}$.

Sel tribasique. — A partir de $a = 0,5$, les courbes de pH semblent indiquer l'existence du sel tribasique. On constate en effet une brusque variation de pH pour une valeur de a très voisine de 0,75, ce qui correspond à la formation du sel tribasique Br_2Pb, $3Pb(OH)_2$ ou $PbBr_{1/2}(OH)_{3/2}$.

D'autre part, pour les solutions de bromure précipité par la soude, on observe une dernière variation rapide de pH aux environs de $a = 1$, indiquant la formation de l'hydroxyde.

Les courbes de variation en fonction de a de la concentration totale en brome diffèrent, suivant la base employée. Dans le cas de la soude la concen-

(4) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1163.

tration en brome varie linéairement de 2.10^{-2} à $1,05.10^{-2}$ pour $0 \leq a \leq 0,5$ et de $1,05.10^{-2}$ à 2.10^{-2} pour $0,5 \leq a \leq 1$ (la concentration initiale de Br_2Pb étant 0,01 M). Avec la diéthylamine la courbe est la même jusqu'à $a = 0,75$, mais à partir de cette valeur et jusqu'à $a = 1,15$ la concentration en brome reste constante, un peu supérieure à $1,5.10^{-2}$. Dans ce dernier cas le sel tribasique serait donc stable et ne se transformerait pas immédiatement en hydroxyde.

Nous avons calculé le produit de solubilité S_2 du bromure tribasique à partir de celui du bromure monobasique et du pH du palier de transition où ces sels coexistent

$$S_2 = (Pb^{++})(Br^-)^{1/2}(OH^-)^{3/2} \quad 10^{-17}.$$

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion des rayons X aux petits angles par les métaux écrouis.* Note de MM. **Jean Blin** et **André Guinier**, présentée par M. Charles Mauguin.

La diffusion des rayons X aux petits angles montre dans un métal soumis à un fort écrouissage la présence de cavités submicroscopiques dont on peut estimer le nombre et le rayon de giration. Les cavités disparaissent par recristallisation

L'un de nous a montré [1] que les métaux écrouis provoquaient une diffusion aux petits angles des rayons X. Mais la méthode employée (photographie) ne permettait pas la mesure précise de l'intensité diffusée. Nous avons donc repris cette étude avec un montage analogue, mais en utilisant comme récepteur un compteur Geiger-Müller. Le faisceau direct est monochromatisé (raie CuK_α) et traverse l'échantillon, ce qui oblige à utiliser des feuilles minces (0,05 mm pour le cuivre par exemple).

La difficulté de la mesure provient de la faible intensité du phénomène et de la nécessité d'utiliser une fente fine pour obtenir les courbes de diffusion avec un pouvoir séparateur suffisant. Les diffusions parasites doivent donc être supprimées, ce qui est théoriquement possible, à partir d'un angle déterminé par la convergence du faisceau primaire et les fentes qui le limitent [2] (1° 15′ dans le dispositif actuel). En dehors de cet angle il subsiste une diffusion résiduelle parasite due à ce que nous n'avons pas eu encore la possibilité de mettre tout l'appareil dans le vide. Pour une position donnée du compteur on fait deux mesures successives; l'une avec l'échantillon, l'autre à vide. La courbe de diffusion à vide ayant été préalablement déterminée, la dernière mesure sert d'abord à ramener l'autre à une même valeur de l'intensité du faisceau primaire. Quand on veut comparer la diffusion d'un même échantillon dans deux états différents, il suffit de prendre la précaution de

(1) A. Guinier, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 894.
(2) A. Guinier, *Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1945, p. 221.

replacer l'échantillon exactement dans la même position et de faire la différence des deux lectures; mais pour atteindre la valeur de la diffusion d'un échantillon, il est nécessaire de connaître son coefficient de transmission. Cette détermination, compliquée du fait de l'existence d'un temps mort du compteur, peut être effectuée de façon précise par une méthode qui fera l'objet d'une publication ultérieure. La précision obtenue est d'environ 3 %, la fréquence des impulsions variant de 2 à 10 par seconde.

Les principales mesures ont porté sur du cuivre très pur, fondu sous vide, écroui par laminage à des taux variant de 10 à 90 %. Le métal est ensuite restauré puis recristallisé par chauffage à des températures variant de 150 à 450° C. La figure 1 donne l'intensité diffusée en fonction de l'angle, non corrigée de la diffusion parasite, pour l'état écroui (courbe I), et pour l'état recristallisé (courbe II). Quand on fait cette correction, la courbe II donne la courbe III.

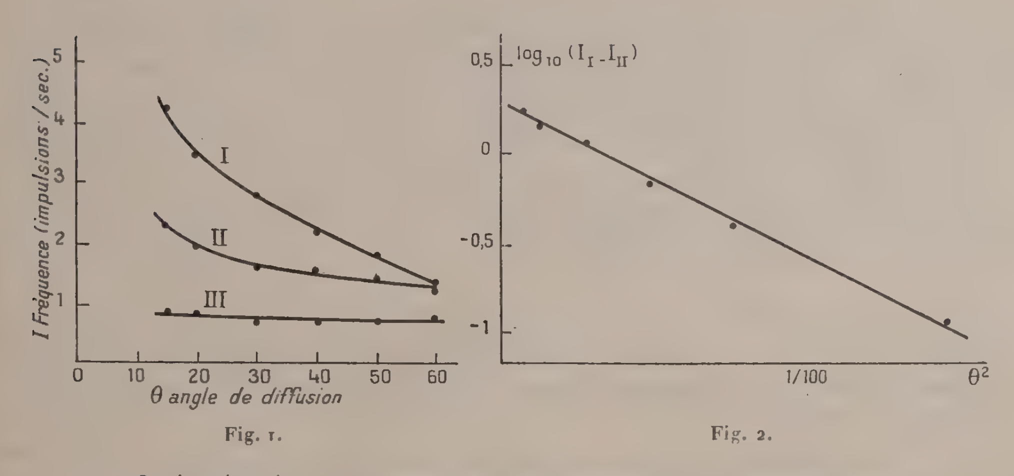


Fig. 1. Fig. 2.

I cuivre écroui
II cuivre recristallisé } courbe de l'intensité non corrigée de la diffusion parasite.
III cuivre recristallisé (courbe de diffusion absolue).

En valeur absolue, cette diffusion indépendante de l'angle, est équivalente à celle de 4,5 électrons libres par atome. On trouve que la diffusion $I_1 - I_2 = I$ est bien représentée par l'équation : $I = 2,21\, e^{-213\theta^2}$ impulsion : s. On a trouvé que les échantillons initialement à gros grains donnent pour le même écrouissage une courbe de diffusion de même forme mais de valeur absolue plus forte que celle de l'échantillon à grains fins. *La restauration du métal*, indiquée par l'affinement des raies Debye-Scherrer ne *provoque aucune diminution de la diffusion aux petits angles*. Celle-ci diminue quand la fraction recristallisée augmente. D'autre part, un écrouissage faible effectué sur le métal recristallisé provoquant sur les diagrammes de Laue un net astérisme n'augmente pas la diffusion. Celle-ci débute pour un écrouissage plus fort.

Des résultats entièrement analogues sont obtenus sur le nickel. L'intensité de la diffusion est de 3 à 5 fois plus forte que pour le cuivre. Par contre, l'aluminium donne, quel que soit le degré d'écrouissage, dans le domaine angulaire observé (1°,30′-7°), une diffusion constante indépendante de l'angle.

La diffusion aux petits angles caractérisant les fluctuations de densité au sein du métal diffusant, on obtiendrait les résultats observés dans le cas du cuivre écroui avec des particules isolées ayant même densité que le cuivre et de rayon de giration 6,6 Å (nombre calculé à partir de la formule indiquée). Ce modèle ne convient évidemment pas, mais l'objet complémentaire, c'est-à-dire le métal homogène avec des trous de même rayon de giration, donne un diagramme de diffusion identique. L'évaluation absolue de l'intensité indique en plus qu'il y aurait 7.10^{18} cavités par cm^3. Ce modèle donne simplement une image possible, mais indique néanmoins que l'on ne peut rendre ni des lacunes isolées, ni des dislocations isolées, responsables du phénomène, ce qui est conforme aux calculs de Wilson (3) et de Huang (4). D'ailleurs, les variations du nombre des dislocations (restauration, écrouissage faible) n'ont, d'après l'expérience, pas d'influence. Il faut donc admettre qu'un écrouissage important produit dans le métal des cavités submicroscopiques, qui disparaissent seulement lors d'une recristallisation complète. Ces cavités jouent un rôle fondamental dans la détermination de la charge de rupture. Signalons que les variations de densité entre l'état écroui et recristallisé sont du même ordre de grandeur que celles calculées d'après nos résultats.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbonatation de lithiens encombrés. Rôle du facteur stérique.* Note de M. **Gustave Vavon** et Mlle **Jeanne Thiec**, présentée par M. Marcel Delépine.

Tandis que les lithiens agités dans une atmosphère de CO_2 conduisent en général à la cétone, les lithiens encombrés suivants : (I) triisopropyl-2.4.6 phényllithium; (II) tétraisopropyl-2.3.5.6 phényllithium; (III) lithien du chlorhydrate de pinène nous ont donné l'acide et non la cétone. *Ceci montre l'importance du facteur stérique dans cette carbonatation.*

Les lithiens agités, à température ordinaire, en atmosphère carbonique conduisent habituellement aux cétones (1)

$$2RLi + CO_2 \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OLi\\OLi\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} R-CO-R + 2LiOH$$

Nous avons cherché à voir si le facteur stérique joue un rôle dans cette

(3) *AJC. Research*, **2**, 1949, p. 541.

(4) *Proc. Roy. Soc.* A., **190**, 1947, p. 102.

(1) *Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1933, p. 1258.

réaction et si, par suite, celle-ci s'arrête, dans le cas où R est encombré, à la fixation d'une seule molécule de lithien pour donner un acide [un tel exemple a déjà été cité et interprété ainsi par H. Gilman et P. Van Ess ([1]) : l'orthotolyl lithium leur a donné 35 % d'acide orthométhyl benzoïque].

Nous donnons, ici, les résultats obtenus sur les lithiens suivants :

(I) Triisopropyl-2.4.6 phényllithium

(II) Tétraisopropyl-2.3.5.6 phényllithium

(III) Lithien du chlorydrate de pinène

Préparation des lithiens. — (I) Le triisopropyl-2.4.6 bromobenzène est préparé par action du brome sur le carbure en présence de fer ([2]). (I) est obtenu par action de ce dérivé bromé sur le lithium, dans l'éther, en amorçant par un peu de bromobenzène. Les rendements pour plusieurs essais vont de 60 à 73 %.

(II) Le tétraisopropyl-2.3.5.6 bromobenzène a été préparé par l'un de nous, avec G. Santi, puis avec Mlle J. Heulot, par action du brome sur le carbure en solution chloroformique ([3]).

Après cristallisation dans l'alcool ou l'acétone, il fond à 148-150°. Dosage du brome : calculé 24,6 % ; trouvé 24,7 %.

Le lithien s'obtient par double décomposition entre le dérivé bromé et le *n*. butyllithium dans l'éther de pétrole.

Note. — Préparé par double décomposition, (II) ne peut être dosé qu'en mesurant, après hydrolyse, non la lithine mais la quantité de carbure que l'on obtient. Or ce carbure est très difficile à séparer, par distillation, du dérivé bromé et ce dosage manque de précision.

(III) a été préparé par l'un de nous et H. Colin : on fait agir le lithium sur le chlorhydrate de pinène dans l'éther de pétrole, R = 40 à 50 %, puis on carbonate ([4]). Ce rendement est amélioré R = 60 à 75 %, si l'on amorce par un peu de chlorure de *n*. butyle et si l'on prolonge le chauffage, dans l'éther de pétrole, durant 15 h avant de carbonater.

Carbonatation des lithiens. — Le lithien, en solution dans l'éther ou l'éther de pétrole, est agité en présence de gaz carbonique à la température ordinaire.

([2]) Fuson et Horning, *Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2962.

([3]) Vavon, Santi et Mlle Heulot, travaux non publiés.

([4]) Vavon et Colin, travaux non publiés.

Dans le tableau suivant, les rendements sont donnés par rapport aux lithiens pour (I) et (III), par rapport au dérivé bromé pour (II).

Lithiens.	Acides obtenus.
(I).....................	53 % acide triisopropyl-2.4.6 benzoïque
(II).....................	52 % acide tétraisopropyl-2.3.5.6 benzoïque
(III).....................	64 % acide camphane carbonique

L'acide correspondant à (I) fond à 185-187°. Il est identique à celui qui a été préparé antérieurement par le magnésien (2).

L'acide de (II) a été préparé par le magnésien R = 51 % (3). Nous trouvons le même point de fusion : F 240° et un rendement par rapport au dérivé bromé sensiblement égal : R = 52 %.

La carbonatation de (III) donne un acide camphane carbonique essentiellement bornylique et non un mélange des formes bornylique et isobornylique comme c'est le cas pour le magnésien (5). A partir du pinène de Bordeaux $(\alpha)_{578} = -38°,6$, on trouve pour l'acide : $(\alpha)_{578} = -10°$ à $-11°,2$ contre $-12°$ pour l'acide totalement bornylique. Ce résultat est en accord avec le travail précédent (4). Par rapport au dérivé chloré : R = 43 % et R = 52 à 56 % d'acide en passant respectivement par le lithien et par le magnésien.

Conclusion. — Quand un lithien présente un encombrement suffisant, l'action du gaz carbonique conduit non plus à la cétone mais à l'acide.

Les rendements en acides tétraisopropyl-2.3.5.6 benzoïque et camphane carbonique sont comparables à ceux que l'on obtient avec les magnésiens.

Remarque. — Les rendements en acides sont améliorés pour l'orthotolyllithium et le triisopropyl-2.4.6 phényl lithium si l'on introduit lentement le lithien dans l'atmosphère carbonique. A 0° les rendements passent respectivement de 35 à 90 % et de 53 à 87 % d'acide par rapport au lithien. Par ce dernier procédé les acides orthométhyl benzoïque et triisopropyl 2.4.6 benzoïque sont obtenus avec des rendements par rapport aux dérivés bromés de 69 % et 48 %, supérieurs à ceux que donnent les magnésiens : 56 % (6) et 47 % (2).

CHIMIE ORGANIQUE. — *La décomposition « catalytique » du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoyle en présence de glucine.* Note de MM. **Jean Besson** et **Horst D. Hardt**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'action catalytique éventuelle de la glucine sur la décomposition des chlorures d'acide est étudiée entre 300 et 500°. On montre que les phénomènes observés s'expliquent simplement par l'action de l'eau adsorbée par la glucine, à l'exclusion de toute catalyse proprement dite.

Dans une Note publiée précédemment (1), l'un de nous avait signalé une

(5) Vavon et Rivière, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 1016

(6) Austin et Johnson, *Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1932, p. 655.

(1) J. Besson, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 720.

curieuse réaction obtenue en faisant passer des vapeurs de chlorure d'acétyle ou de chlorure de benzoyle sur de la glucine BeO chauffée entre 300 et 500°. Alors que la décomposition thermique du chlorure d'acétyle peut facilement se formuler :

$$2\,CH_3COCl \rightarrow 2\,ClH + 2\,CO + C_2H_4,$$

réaction qui correspond bien à la rupture préférentielle des liaisons les plus faibles de la molécule, on obtiendrait, en présence de BeO, une petite quantité d'anhydride acétique $(CH_3CO)_2O$. Le chlorure de benzoyle donne un résultat analogue dans les mêmes conditions, et également, d'après Mailhe et de Godon [2], en présence de certains chlorures métalliques. Dans tous les cas, le « catalyseur » se retrouve, après réaction, intimement mélangé de carbone. L'existence de ce dépôt de carbone et la difficulté d'expliquer la provenance de l'atome d'oxygène supplémentaire nécessaire à la formation de l'anhydride avaient alors conduit à admettre une réaction catalytique du type :

$$3\,CO_3COCl \rightarrow 2\,C + 3\,ClH + (CH_3CO)_2O,$$

se superposant à la décomposition thermique normale.

Cependant une telle réaction paraît peu vraisemblable. Elle ferait jouer un rôle particulier à une molécule sur trois de chlorure d'acide, molécule qui serait détruite complètement tandis que les deux autres conserveraient leur structure fondamentale.

La réalité est beaucoup plus simple. Nous résumons ici les résultats d'expériences nouvelles et les conclusions à en tirer. Elles ont été effectuées avec des oxydes préparés par calcination, à température bien déterminée, de différents précipités d'hydroxydes ou de carbonates basiques de glucinium et déshydratés à nouveau, avant chaque opération, pendant 2 h, au-dessus de 200°, dans le tube à catalyse lui-même.

1° La glucine anhydre, calcinée au-dessus de 600°, ne donne plus lieu, dans ces conditions, entre 300 et 500°, à la formation d'anhydride. On n'observe cette formation, en quantité d'ailleurs faible (quelques pour-cent en poids du chlorure d'acide utilisé) qu'avec une masse de « catalyseur » notable (2 à 5 g), calcinée au-dessous de 500°.

2° Dans ce dernier cas, si l'on utilise la même masse de contact dans plusieurs opérations successives, le rendement en anhydride décroît d'une opération à l'autre, et finit par s'annuler.

3° Or, la température de calcination au-dessus de laquelle la glucine ne provoque plus la formation d'anhydride (500-600° suivant son mode de prépa-

---

(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **19**, 1916, p. 449.

ration) est précisément celle qui correspond à sa déshydratation totale. Les courbes de thermolyse, obtenues à la balance de Chevenard, le montrent (³) Il est donc naturel d'admettre que la formation d'anhydride ne provient que de la petite quantité d'eau retenue par la glucine, suivant les réactions classiques :

$$R{-}COCl + H_2O \rightarrow R{-}COOH + ClH,$$
$$R{-}COOH + R{-}COCl \rightarrow (R{-}CO)_2O + ClH.$$

4° Même quand la glucine a été calcinée très au-dessus de 600°, elle est susceptible de réadsorber de l'eau atmosphérique. Cette propriété est commune à plusieurs oxydes de métaux légers (BeO, MgO, Al_2O_3). La glucine la possède cependant à un degré supérieur, ce qui explique l'erreur commise quand on ne prend pas la précaution de recalciner le « catalyseur » dans l'appareil lui-même.

Remarquons ici que les chlorures anhydres, utilisés par Mailhe et de Godon, sont également, pour la plupart, très hygroscopiques. Il nous paraît vraisemblable que la formation « catalytique » d'anhydride benzoïque observée par ces auteurs se réduit en réalité aux deux réactions ci-dessus.

5° Comme la quantité d'anhydride formé, le dépôt de carbone sur BeO décroît quand la température de calcination s'élève. Avec BeO calciné à 1000°, il est pratiquement nul. Ce fait avait fait croire à une certaine proportionnalité entre les deux phénomènes, mais des expériences plus précises n'ont pas confirmé cette hypothèse. Il s'explique bien plus simplement, par la dismutation, au contact de BeO, de l'oxyde de carbone

$$2CO \rightarrow C + CO_2 + 38{,}4\ \text{kcal}.$$

Vers 400°, en effet, CO est en équilibre métastable que le contact d'un corps poreux suffit à faire cesser. Il est remarquable que la glucine présente à cet égard, comme pour l'adsorption de H_2O, une activité très supérieure à celles de MgO et Al_2O_3. Mais il n'y a, là encore, rien de particulier à cet oxyde.

En résumé, contrairement à ce que l'un de nous avait supposé, la glucine BeO, parfaitement anhydre, ne possède aucun pouvoir catalytique spécial de décomposition des chlorures d'acide. Elle ne modifie pas la décomposition thermique normale, mais favorise seulement la dismutation de CO avec dépôt de carbone. Quant à l'anhydride d'acide, dont on observe souvent la formation, il ne provient que d'une hydrolyse du chlorure d'acide par la petite quantité d'eau que la glucine retient très énergiquement.

(³) *Voir* par exemple, T. Dupuis, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 957 et *Mikrochemie*, 35, 1950, p. 477.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides α-aminés N-alcoylés.* Note de M. **Jésus Anatol**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'auteur décrit la préparation des α-amino-acides mono- et di-alcoylés à l'azote par hydrolyse des α-aminonitriles correspondants. Dans une première phase le nitrile est hydraté par l'acide sulfurique concentré et l'amide ainsi obtenu est, par la suite, hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré.

Dans le but d'étudier leur comportement comme antimétabolites, nous nous sommes proposé de synthétiser la série des α-amino-acides du type $\frac{R_1}{R_2}\!>\!CH-CH(NH_2)-COOH$ ainsi que leurs dérivés N-mono- et di-alcoylés.

Dans de précédentes Notes ([1]), ([2]), nous avons signalé les bons rendements obtenus dans la synthèse des α-amino-acides à partir des aldéhydes en passant par les 5-hydantoïnes. Appliquée à l'aldéhyde dipropylacétique ([3]), cette technique nous a permis de synthétiser l'amino-acide :

$$\frac{CH_3-CH_2-CH_2}{CH_3-CH_2-CH_2}\!>\!CH-CH(NH_2)-COOH \quad (3180\ CT) \qquad \text{Dérivé acétylé, F 135°.}$$

Tiollais ([4]) a étudié l'action de l'acide sulfurique de moyenne concentration, puis de l'eau oxygénée sur des α-amino-nitriles N-mono-substitués et obtenu les amides, puis les amino-acides.

A. H. Cook et S. F. Cox ([5]), de l'École de Heilbron, par action de l'acide sulfurique concentré à 100° sur les nitriles adéquats, ont préparé, avec de bons rendements, les mono-alcoyl-N amides de la glycine, de la valine et de la norvaline qu'ils ont ensuite hydrolysés, par de l'acide sulfurique à 40 %, en amino-acides.

Nous appuyant sur cette méthode nous avons préparé les nitriles :

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!CH-CH(NH-CH_3)-CN \qquad \text{et} \qquad \frac{C_3H_7}{C_3H_7}\!>\!CH-CH(NH-CH_3)-CN$$

par le procédé de Knœvenagel ([6]) et nous les avons traités par quatre fois leur volume d'acide sulfurique à 66° Bé, à 100°, pendant une heure. Les amides

---

([1]) J. Anatol, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1471 ; 232, 1951, p. 536.

([2]) J. Anatol et J. Coursaget, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 488.

([3]) M. Sommelet, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 9, 1906, p. 552.

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 14, 1947, p. 966.

([5]) *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2334.

([6]) Knœvenagel et Mercklin, *Ber.*, 17, 1884, p. 678.

obtenus ont été isolés avec des rendements de l'ordre de 75 à 90 %.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle NH-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH_2 \qquad \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle NH-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH_2.$$

F 81° (3145 CT) F 82° (3176 CT)

Les uréthanes correspondantes ont été préparées par action du chloroformiate d'éthyle, avec des rendements que l'on peut dire quantitatifs.

La meilleure méthode pour hydrolyser les amides N-monoalcoylés est de les traiter par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition pendant 48 heures. Les rendements en aminoacides varient de 75 à 80 %.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle NH-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \qquad \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle NH-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH.$$

F 315° (3147 CT) F 299° (3182 CT)

R. E. Bowman et H. H. Stroud (7) préparent des α-aminoacides N-dialcoylés par action des aldéhydes sur les α-aminoacides et hydrogénation catalytique en présence de palladium. C'est aussi la méthode adoptée au Japon, dont nous avons eu connaissance récemment (8).

Si l'on traite des α-aminonitriles N-dialcoylés [obtenus par la méthode de Knœvenagel (6)] par l'acide sulfurique, de la façon indiquée plus haut, les dialcoyls-N amino-amides sont isolés avec des rendements allant de 72 à 85 %.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle CH_3-N-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH_2 \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle CH_3-N-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH_2 \qquad \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle CH_3-N-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH_2$$

F 134° (3 092 CT) F 135° (3 145 CT) F 89° (3 178 CT)

Il y a peu de références concernant cette série d'amides dialcoylés; seuls, les tout premiers termes des amino-acides dits « biologiques », sont connus. Par action de l'iodure de méthyle et avec un rendement presque théorique, nous avons obtenu les trois ammoniums quaternaires correspondants.

Ces amides dialcoylés sont très résistants à l'hydrolyse sulfurique. L'action de l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, pendant 48 h, conduit aux aminoacides dialcoylés, avec de bons rendements.

Nous avons trouvé, dans ces conditions, pour le terme :

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle CH_3-N-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH_2$$

(21 % d'amide inchangé et 62 % d'aminoacide).

---

(7) *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1343.

(8) Seizo Kanao, *C. A.*, 45, 1951, p. 7956.

Les amino-acides suivants n'étaient pas encore décrits :

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle CH_3-N-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \qquad \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle CH_3-N-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

F 157° (3174 CT) F 153° (3183 CT)

Nous continuons nos recherches dans cette série.

MINÉRALOGIE. — *Polytypisme des minéraux micacés et argileux.* Note de MM. **Willy Dekeyser** et **Séverin Amelinckx**, présentée par M. Charles Mauguin.

F. C. Frank a proposé récemment un mécanisme de la croissance des cristaux sans nucléation secondaire (1) basée sur l'existence de dislocations hélicoïdales ou dislocations de Burgers dans le germe primaire. Celles-ci provoquent sur un plan perpendiculaire à la ligne de dislocation une arête ou un contour exposé contre lequel les unités de croissance peuvent s'accoler. De ce fait, cette arête tourne autour du point d'émergence de la dislocation tout en s'élevant le long de la ligne de dislocation d'une hauteur égale, par tour complet, au vecteur de Burgers de celle-ci. Les plans du cristal ainsi formé sont des surfaces hélicoïdales dont le pas est égal au vecteur de Burgers, qui est un multiple ou un sous-multiple du vecteur unitaire du réseau dans sa direction. Si plusieurs de ces dislocations de signe contraire interfèrent sous certaines conditions, nous obtenons un contour fermé exposé qui se reproduit aussi automatiquement. Dans ce cas nous avons des faces quasi planes.

Cette théorie a reçu récemment plusieurs confirmations expérimentales (2), surtout dans le cas du carborundum. Ainsi on a pu ramener les nombreuses modifications suivant lesquelles cette substance cristallise à l'existence de dislocations hélicoïdales perpendiculaires aux faces 001 et de grandeurs différentes. Ce cas spécial de polymorphisme, dans lequel les mailles unités des différentes modifications ne diffèrent que suivant une dimension (ici suivant l'axe *c*) et ne sont que des empilements différents de couches de structure identique, a été appelé polytypisme par Frank (3) pour différencier cette propriété du polymorphisme, terme réservé au phénomène plus général.

---

(1) *Disc. Farad. Soc.*, n° 5, 1949, p. 48.

(2) L. J. Griffin, *Phil. Mag.*, **41**, (7), 1950, p. 200; I. M. Dawson et V. Vand, *Nature* **167**, 1951, p. 476; S. Amelinckx, *Nature*, **167**, 1951, p. 939; **168**, 1951, p. 431; *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1014.

L'un de nous a trouvé maintenant de pareilles dislocations dans le mica (muscovite) ([4]). Ceci permet d'expliquer le polytypisme du mica observé par Hendricks en 1939 ([5]). Cet auteur a décrit en effet des muscovites, lépidolites, et surtout des biotites qui avaient respectivement suivant l'axe *c* des mailles unités constituées par 1, 2, 3, 6, 24 lamelles de 10 Å. Un autre exemple de polytypisme est fourni par la kaolinite, dickite et nacrite, dont les mailles unités ont respectivement 1, 2 et 6 unités structurales. Là, nous n'avons pas de preuves directes de l'existence de dislocations. Toutefois, une indication assez nette en ce sens est constituée par le fait qu'on n'arrive pas à attribuer un groupe de recouvrement bien défini à la structure de la dickite ([6]). En effet, ceci se présente également pour certaines modifications du carborundum et des micas, et nous savons maintenant que ceci est dû aux dislocations. L'enroulement différent de l'halloysite pourrait être dû à l'existence de dislocations de Taylor.

Le mécanisme de croissance proposé par Frank, explique également logiquement la régularité avec laquelle des interstratifications se répètent. En effet, une fois une séquence de couche définie par la dislocation, elle se répète automatiquement, puisque le cristal se développe en somme suivant une seule couche qui ne croît que latéralement. Cela, et la régularité avec laquelle les couches de brucite par exemple alternent avec les unités structurales de mica dans les chlorites, nous suggère également l'existence de dislocations dans ces minéraux et un mode de croissance correspondant; *a fortiori* aussi dans toutes les structures interstratifiées qu'on rencontre dans les minéraux argileux (montmorillonite, mica, etc.), les stratifications irrégulières étant dues à un autre mécanisme de croissance ou à une instabilité des dislocations. Reste à considérer si les interstratifications de couches d'eau (molécules organiques) telles que nous les rencontrons dans la montmorillonite et la vermiculite, hydromuscovite et hydrobiotite ne sont pas dues au même phénomène. Ceci pourrait expliquer en un certain sens pourquoi les plans ne se détachent pas complètement sous l'action des couches d'eau présentes, pourquoi celles-ci sont limitées en nombre et pourquoi seulement certaines molécules organiques peuvent pénétrer entre les feuillets. En effet, les plans 001 n'en forment en somme qu'un seul, enroulé hélicoïdalement, les plans quasi parallèles dus à des groupes de dislocations étant d'autre part toujours liés à de pareils plans hélicoïdaux. De plus des mouvements de dislocations sous l'effet de la température pourraient expliquer la non-réversibilité partielle ou totale du phénomène d'hydratation, après traitement thermique plus ou moins poussé. Comment ceci peut aller de pair

---

([4]) S. Amelinckx, *Nature* (sous presse).
([5]) S. B. Hendricks, *Am. Min.*, 24, 1939, p. 729.
([6]) S. B. Hendricks, *Am. Min.*, 23, 1938, p. 295.

avec l'empilement partiellement ou totalement désordonné de ces minéraux est à considérer ultérieurement.

Une étude plus détaillée des phénomènes rapportés ici et de leurs conséquences sera publiée ultérieurement.

MAGNÉTO-CRISTALLOGRAPHIE. — *Méthode pour calculer la position de l'ellipsoïde magnétique dans le cristal de β-naphtol, d'après les données fournies par la méthode des germes cristallins orientés.* Note de M. **Jean Blandin**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Note précédente [1] j'ai montré que le β-naphtol cristallisait dans le champ magnétique sous la forme de bâtonnets faisant entre eux un angle 2θ, la direction du champ magnétique étant bissectrice de cet angle 2θ.

Rappelons que le β-naphtol appartient au système monoclinique, classe prismatique, type holoèdre [2]. Les paramètres du cristal sont :

$$a:b:c = 1,3662:1:2,0300; \qquad \beta = 119^\circ 48'.$$

Le cristal se présente sous forme de tablettes (losanges) formées par la face $c\,(001)$; ces tablettes sont bordées par les faces $m\,(110)$ et $m'\,(\bar{1}10)$. Parfois on voit une troncature $q\,(011)$ et beaucoup plus rarement $\zeta\,(52\bar{5})$ et $\zeta'\,(\bar{5}2\bar{5})$. Ce sont ces tablettes qui se déposent sur la lame support en l'absence du champ magnétique. Sous l'action de la pesanteur et du champ magnétique, la face (001) se place perpendiculairement au plan de la lame et le cristal repose sur la lame suivant l'arête $\mu\mu'$ formée par l'intersection de $m\,(110)$ et $c\,(001)$, la face (001) étant réduite à une tablette de très faible épaisseur.

Les axes du cristal sont dirigés de la manière suivante : les axes a et b sont rectangulaires et situés dans le plan (001), a suivant la grande diagonale du losange, b suivant l'autre. L'axe c est parallèle aux plans (110), $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$. O étant le centre du losange, $\widehat{Oa, Oc} = \beta$. La susceptibilité magnétique maxima χ_1 est située dans le plan (Oa, Oc), telle que $\widehat{Oc, O\chi_1} = \psi$. Les susceptibilités moléculaires sont, d'après Krishnan [3] :

$$\chi_1 = -62,3, \quad \chi_2 = -148,3, \quad \chi_3 = -80,4, \quad \chi_1 > \chi_3 > \chi_2,$$

χ_2 est située dans le même plan que χ_1, et χ_3 est dirigée suivant l'axe b.

L'ellipsoïde magnétique est donc défini parfaitement par l'angle ψ que nous allons calculer. (Krishnan, par une méthode totalement différente de la nôtre,

---

(1) *Comptes rendus*, **229**, p. 1015.

(2) Groth, *Chemische Krystallographie*, V 374.

(3) K. S. Krishnan, B. C. Guha and S. Banerjee, *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London*, Séries A, **231**, p. 249.

trouve $\psi = 9,4°$, soit $9°24'$) [3]. L'intérêt de notre méthode est donc de pouvoir déterminer, à partir de l'angle θ ci-dessus mentionné, la position exacte des axes de l'ellipsoïde magnétique du cristal.

L'angle θ mesuré est formé par la projection OH de $O\chi_1$ sur le plan $(Oc, \mu\mu')$ et par l'arête $\mu\mu'$; connaissant cet angle θ et les paramètres du cristal, nous allons en déduire ψ, tenant compte de ce que la direction d'observation est située dans le plan (001) et est normale à $\mu\mu'$.

Nous introduisons le système d'axes suivant : OX suivant a, OY suivant b, OZ perpendiculaire à OX et OY, donc situé dans le plan (Oa, Oc). Introduisons l'axe Ob', normal à $\mu\mu'$ et situé dans l'angle $\widehat{Oa, Ob}$, et l'axe Oa' normal à Ob'. Oa' et Ob' étant situés dans le plan Oab, les axes Oa' et Ob' se déduisent de Oa et Ob par une rotation de $-\lambda$. Posons

$$\widehat{Oc, OZ} = \nu; \qquad \widehat{Oc, Oa'} = \beta'; \qquad \widehat{O\chi_1, OZ} = \varphi;$$

$$\widehat{OH, Oa'} = \theta; \qquad \widehat{Oc, O\chi_1} = \psi; \qquad \widehat{Oa', OX} = \lambda.$$

En valeur absolue, on a

$$1,3662 \operatorname{tg}\lambda = 1 \qquad \text{d'où} \quad \lambda = 36°12'9''.$$

On verra d'autre part que l'on a aisément

$$\nu = \beta - 90° = 29°48'$$

et

$$\cos\beta' + \cos\lambda \sin\nu = 0, \qquad \text{d'où} \quad \beta' = 113°38'30'' \qquad (\beta' > 90°).$$

D'autre part, en considérant les vecteurs unitaires portés par les axes et la projection OH de $O\chi 1$, on a les deux relations

$$\vec{H}.\vec{a}' = \cos\theta, \qquad \vec{H}.\vec{c} = \cos(\beta' - \theta)$$

qui nous permettent d'écrire

$$\sin\beta' \vec{H} = \sin(\beta' - \theta)\vec{a}' + \sin\theta\,\vec{c}.$$

En passant dans le système OXYZ, nous en déduisons l'équation du plan $Ob'H$, soit :

$$-\sin\theta\cos\nu\cos\lambda X + \sin\theta\cos\nu\sin\lambda Y + \sin\beta'\cos\theta Z = 0.$$

La considération de l'intersection de ce plan et du plan (Oc, Oa) nous conduit à l'expression

$$\operatorname{tg}\varphi \operatorname{tg}\theta + \operatorname{tg}\nu \operatorname{tg}\beta' = 0.$$

La moyenne des mesures effectuées sur les clichés, pour la valeur de l'angle 2θ est $2\theta = 148°15'$, soit $\theta = 74°07'30''$.

On en tire $\varphi = 20°24'30''$. En nous bornant à la minute pour la précision de l'angle φ, nous prenons par défaut $\varphi = 20°24'$.

D'autre part, on voit aisément que :

$$\psi = \nu - \varphi = 29^\circ 48' - 20^\circ 24' = 9^\circ 24'.$$

La valeur de ψ est identique à celle donnée par Krishnan.

La méthode des germes cristallins orientés, quand il y a double orientation de ces germes, permet donc de définir complètement la position de l'ellipsoïde magnétique, si l'on connaît la forme géométrique et les paramètres du cristal.

GÉOLOGIE. — *Un champ de volcans de boue éteints en Haute-Mésopotamie.* Note (*) de M. **Jean Mercier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Il s'agit ici de la partie occidentale de la Haute-Mésopotamie délimitée par l'Euphrate et par le grand épanchement basaltique du Karacali dag.

La série stratigraphique, reconnue du Campanien au Miocène, se présente sous deux faciès. Des marnes crayeuses se sont déposées pendant le Crétacé supérieur et le Paléocène, des calcaires francs leur succèdent au cours de l'Éocène, de l'Oligocène et du Miocène. Ces faciès rattachent ce territoire au Bloc arabique ou Plateau syrien, encastré dans l'arc des Iranides suivant des lignes de fractures soulignées par des épanchements de roches basiques.

Tectoniquement, on constate une voussure anticlinale à grand rayon de courbure dont les flancs, formés par la série calcaire, ondulés, ont un pendage de 5 à 10° au Nord-Est et au Sud-Ouest. La zone axiale, éclatée, dessine une virgation (virgation d'Urfa) convexe vers le Nord-Est. Constituée au Nord par les marnes du Crétacé supérieur et du Paléocène, cette zone axiale est couverte au Sud par le conglomérat et les calcaires miocènes transgressifs, eux-mêmes masqués par les alluvions de la plaine de Harran qui s'étend vers la Syrie sur 60 km avec 40 km de large.

La zone axiale consiste, en sa moitié Nord, en deux anticlinaux déjetés, limités au Sud-Ouest par une faille bordière. Leur flanc Sud est redressé à 50-65° alors que le flanc Nord a un pendage de 5 à 10°. La zone de contact entre les deux anticlinaux, vers l'Euphrate, est marquée par plusieurs failles déterminant des compartiments imbriqués.

Quelques failles, de direction Nord-Ouest-Sud-Est, sont seulement visibles sur des distances variables (contacts anormaux ou brèches dans la zone du Crétacé). Certaines sont aussi indiquées par de petits ilôts de basaltes que leur éloignement du Karacali dag ne permet pas de rattacher à son front de coulée. Ces petits épanchements forment plusieurs alignements sensiblement parallèles sur une direction Nord-Ouest-Sud-Est; ils sont incontestablement situés sur des lignes de fractures.

(*) Séance du 12 novembre 1951.

On constate, en parcourant le terrain, des particularités dans la topographie. Çà et là, dans la zone du Crétacé et du Paléocène, sur la plaine de Harran et sur celle de Suruç, se dressent des monticules dont l'aspect rappelle celui d'appareils éruptifs. De forme subtronconique ou arrondie, parfois éventrés par une large ouverture cratériforme, ils ont des dimensions variables (50 à 300 m de diamètre, 5 à 40 m de hauteur). Les plus fréquents ont un volume moyen. Ces monticules sont constitués par des sables argileux assez fins, de tonalité différente dans la gamme des gris suivant les zones. Le ruissellement a entaillé les couches superficielles, faisant apparaître une disposition des sédiments en croûtes concentriques.

Nombreux sur la plaine de Harran où on en compte une centaine, ces monticules sont moins fréquents dans le Nord de la zone axiale. Là, certains sont placés sur le trajet de failles visibles; ailleurs, ils sont disposés sur des alignements qui apparaissent très nettement orientés Nord-Ouest-Sud-Est quand on reporte leur position sur la carte. La première constatation permet d'inférer que l'alignement de ces monticules dans les secteurs où le sous-sol est masqué correspond à des lignes de fractures.

Je considère ces monticules comme des *volcans de boue éteints*, indices superficiels d'une zone pétrolifère sous-jacente dont les gaz, sous pression, ont fusé en certains points des lignes de fractures, entraînant à l'état d'émulsion boueuse les sédiments des couches aquifères qu'ils ont traversés et brassés pour les déposer à la surface.

Cette origine a été vérifiée, car ces volcans pouvaient être le résultat, soit d'éruptions par pression hydrostatique de boues (on connaît un artésianisme naturel en certains points), soit d'éruptions de gaz liées aux phénomènes volcaniques indiqués par les petits épanchements basaltiques alignés sur des failles. Dans des puits à main ouverts dans le flanc de quelques volcans pour examiner leur structure, j'ai recueilli, noyés dans la masse des sédiments sableux, des fragments de roches éjectés de la profondeur que l'absence d'organismes n'a pas permis de situer stratigraphiquement. Brisés, ces fragments dégagent une forte odeur d'hydrocarbures.

Il existe donc en Haute-Mésopotamie occidentale un champ de volcans de boue important (au total 145 volcans) disposés sur plusieurs lignes de fractures orientées Nord-Ouest-Sud-Est-Sud, localisés sur la zone axiale de l'anticlinal d'Urfa, sur 100 km de long et 30 de large. Quelques volcans sont alignés sur des failles de la plaine de Suruç. Les caractéristiques de ces volcans sont celles de manifestations semblables connues dans des régions pétrolifères sous climat sec, subtropical ou tropical. On remarque que les quelques indices d'asphalte injecté dans des cassures sont situés à l'extérieur de la zone couverte par les volcans.

Ces volcans de boue sont éteints. Aucun élément ne permet de situer leur période d'activité. Leur formation est antérieure à l'époque protohisto-

rique : on rencontre en effet des vestiges de l'industrie d'anciennes peuplades mésopotamiennes à leur superficie. Leur extinction peut être due à l'épuisement total des gaz, mais plus vraisemblablement à un colmatage des points d'éruption rendu possible par la baisse de la pression.

Ces volcans révèlent des gisements pétrolifères importants, jusqu'à maintenant ignorés, sans doute désagrégés en quelques parties, du fait de ce volcanisme boueux, mais pouvant comporter encore des accumulations d'huile intactes, par suite du compartimentage tectonique du sous-sol.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur le niveau d'abrasion marine de l'île d'Yeu (Vendée).* Note (*) de M. **Jean Tricart**, présentée par M. Emmanuel de Martonne.

Une coupe de l'île entre Port-Joinville et la Pointe du Châtelet traverse deux régions différentes : 1° aux abords de Port-Joinville, une surface à peu près horizontale, située à 25-27 m d'altitude, constituée par le granite arasé recouvert d'une pellicule d'arène soliflueé contenant quelques pierrailles anguleuses. Au Fort de Pierre-Levée s'observe un mince placage de sables éoliens. Aucune formation marine n'est visible. Cette topographie se continue vers le Sud-Ouest jusqu'aux abords du Grand Phare et de Ker Poiraud; 2° un plan incliné, parfaitement régulier au Sud-Ouest du Grand Phare (pente 1°30″), coupé de rochers déchiquetés entre la Pointe du Châtelet et le Port de la Meule. Il s'abaisse de 25 à 15 m environ, tronqué ensuite par les falaises actuelles. Aux abords immédiats de ces dernières, et notamment dans toute la Pointe du Châtelet, la pente régulière fait place à une topographie d'amas rocheux, anciens récifs, séparés par des cuvettes évasées, profondes de 4-5 m, où le granite schisteux est fortement raboté, altéré et friable, tandis qu'il est frais et dur sur les récifs où il forme des surfaces moutonnées. Il semble que la mer ait travaillé dans un sol épais de décomposition chimique, n'abrasant la roche que là où elle était altérée et respectant les noyaux et boules de granite frais intermédiaires comme sur la côte du Léon à Saint-Egarec [1].

Sur le glacis, et au pied des anciens récifs, on trouve des galets de quartz très usés (médiane de l'indice d'émoussé, 300 environ), dont le type marin [2] confirme que cette topographie est bien une surface d'abrasion. L'usure maxima des galets se produit entre 20 et 24 m d'altitude, tandis que, dans le fond des cuvettes et plus bas, les galets sont moins émoussés et

(*) Séance du 12 novembre 1951.

(1) Nous visitâmes cette région sous la direction de M. Guilcher, dont nous rejoignons ici les idées sur le caractère sélectif de l'érosion marine.

(2) *Voir* J. Tricart et R. Schaeffer, *Rev. de Géomorph. Dyn.*, 1, 1950, p. 151-179.

plus rares (médiane, 175 millièmes environ). Comme l'étude du matériel actuel a montré que l'usure était maxima au niveau des hautes mers moyennes et faibles à celui des basses mers ([3]), on peut fixer l'altitude de l'ancien rivage vers 20-24 m pour le niveau des plus hautes mers et 19-20 m pour celui des hautes mers moyennes.

S'agit-il d'une plage « monastirienne » particulièrement élevée par suite de la violence des houles sur cette côte exposée de plein fouet aux tempêtes du Sud-Ouest ou d'une topographie littorale plus ancienne, probablement abaissée par des gauchissements en bloc ? Sur environ 2 000 galets observés, nous n'avons trouvé que des quartz, un silex et un granite si arénisé qu'il tombait en poussière. Or, les récifs sont formés de granite avec de nombreux filonnets de quartz. La formation originelle devait donc comprendre une proportion appréciable de galets granitiques. Si les quartz restent seuls, c'est que les autres éléments ont été éliminés par altération chimique. Ils ont fourni la mince couche d'arène qui tapisse le fond des creux (épaisseur 10-25 cm). Mais les galets sont également recouverts d'une forte patine d'oxyde de fer qui leur donne une teinte allant du brun doré au rouge foncé. Or, cette patine recouvre elle-même de magnifiques facettes développées par une intense action éolienne. La couche enlevée atteint souvent 2, 3 et même 4 mm. Près de la Pointe du Châtelet, un petit lambeau de sables nivéo-éoliens repose sur les galets patinés jonchant la surface d'abrasion.

L'évolution morphologique de ce littoral a donc comporté d'abord une phase marine avec formation de la plate-forme d'abrasion, puis une période d'émersion accompagnée d'abord d'une intense éolisation, de la formation d'une mince couche d'arène et d'une puissante patine très ferrugineuse, enfin d'une nouvelle éolisation périglaciaire précédant le climat actuel. La patine ferrugineuse n'a pu se former sous un climat semblable à celui d'aujourd'hui. Elle est fossile et parfois en cours de destruction. Or, on ne connaît pas de semblables phénomènes dans le milieu périglaciaire. Il semble donc qu'elle daterait d'une période interglaciaire. Dans l'Est du Bassin de Paris, dans le Dauphiné, en Languedoc, seuls les sols pré-Riss montrent une ferruginisation aussi intense. Nous serions donc enclin à considérer la plate-forme d'abrasion de l'Ouest de l'île d'Yeu comme ancienne, datant du Quaternaire moyen ou supérieur. Cela expliquerait d'ailleurs sa dissection avancée par une série de vallons aux formes périglaciaires typiques, à peu près secs actuellement, comme la Combe du Jard ou le vallon de la Meule, qui ne semblent pas avoir pu se développer au cours du seul Würm. Cette datation impliquerait un gauchissement du littoral, qui

---

([3]) *Voir* L. Berthois, *Rev. de Géomorph. Dyn.*, 1, 1950, p. 199-225.

rendrait d'ailleurs compte de l'absence de formes d'abrasion de même altitude sur la face Nord-Est de l'île.

A en juger ici par l'éolisation, la période la plus rude du Quaternaire n'aurait pas été le Würm, mais, comme dans l'Est du Bassin de Paris [4], dans les Alpes, vers le Mans [5], elle serait plus ancienne, probablement rissienne. L'étude des nombreux gisements de galets de quartz éolisés du Massif Armoricain, dont beaucoup sont caractérisés par la même patine ferrugineuse que ceux de l'île d'Yeu, permettrait probablement de distinguer plusieurs phases d'éolisation quaternaires [6].

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la désintégration granulaire des roches cristallines* [1]. Note [*] de M. **Pierre Birot**, présentée par M. Emmanuel de Martonne.

Plusieurs années d'observations et d'expérimentation, sur le terrain et au laboratoire ouvrent une route nouvelle en géographie physique, en étudiant les conditions de la désintégration des roches granitiques à gros grain. Des données numériques précises sont apportées, susceptibles d'expliquer des reliefs qui peuvent paraître singuliers dans les pays de climats accentués plus ou moins arides (méditerranéens ou subdésertiques).

Un facteur essentiel dans la désintégration des roches cristallines semble être la *vitesse de pénétration de l'eau dans la roche saine.* Nous avons donc cherché une méthode susceptible d'étudier ce phénomène. Après essai de différents colorants, il est apparu que le bleu de méthylène donnait de bons résultats. Une immersion d'une demi-heure suffit souvent pour que la roche soit imbibée sur une épaisseur moyenne de 0,5 cm, ainsi qu'il apparaît à l'œil nu sur une section polie. Au microscope, on voit le colorant dessiner de fines ramures, envahissant des craquelures du quartz et du feldspath ou se tenant à la limite des cristaux.

La vitesse de pénétration présente d'énormes différences, suivant principalement la texture de la roche et aussi le traitement qu'elle a subi. Nous avons soumis aux expériences :

1° des roches fraîches de carrière, granite à biotite à grain moyen, aplites et différentes roches de structure porphyrique;

---

(4) J. Tricart, *La partie orientale du Bassin de Paris, étude morphologique*, 2, chap. I et III, S. E. D. E. S., 1951.

(5) H. Poser et J. Tricart, *Bull. Soc. Géogr. Fr.*, 1950, p. 381-391.

(6) A. Cailleux, *C. R. Somm. Soc. Géogr. Fr.*, 1951, p. 44-46.

(*) Séance du 12 novembre 1951.

(1) M. Barrabé, Mme Jéramine, Mlle Caillière, M. Hénin et M. Guillaume nous ont conseillé et aidé au cours de ce travail.

2° des granites à grains plus ou moins grossiers ayant subi pendant 6 mois un traitement comportant une alternance quotidienne de chaud et de froid, d'humidité et de sécheresse, la température maxima étant de 90°;

3° enfin des échantillons de granite et de roches porphyriques prélevés en surface, mais d'apparence saine.

Les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés :

En ce qui concerne les échantillons de carrière, alors qu'une immersion de 20 mn donne une pénétration de 6 ou 7 mm pour les granites à biotite à gros grain, une immersion de 5 à 6 jours est nécessaire pour obtenir le même résultat quand il s'agit d'un granite à grain très fin (échantillons norvégiens de Frederikstadt), d'une aplite à grain assez grossier, mais ne renfermant aucun élément noir (Limousin), et plus de 12 jours pour les porphyres de l'Esterel. Dans ce dernier cas, les phénocristaux sont envahis les premiers.

Les granites à grain moyen et à biotite, soumis au traitement (alternance d'eau froide et d'étuve à 90°), ont vu leur porosité considérablement accrue. En 20 mn, la pénétration a été du même ordre de grandeur que celle obtenue après plusieurs heures d'immersion dans le bleu de méthylène, pour la roche n'ayant pas subi le traitement. Cette augmentation de porosité a été également constatée sur des échantillons n'ayant subi qu'une immersion de 2 mn dans l'eau froide, puis déshydratés sous l'action du vide pendant les 12 h suivantes. On peut en conclure que l'accroissement de porosité n'est pas dû à l'action de l'eau, mais à celle des variations de température. Le même phénomène a été constaté en ce qui concerne le granite à grain fin et à biotite de Frederikstadt.

Les échantillons de surface réagissent de façon diverse. Le granite à grains fins et à cristaux de biotite peu abondants, donnant l'inselberg de la Cabrera (Guadarrama), a été pénétré par le bleu de méthylène à une vitesse comparable à celle du granite de Norvège traité (sans doute sous l'influence des variations naturelles de température). Par contre, un filon de microgranite en saillie, près d'Avila, se montre presque aussi imperméable que les roches de carrière à deux temps de consolidation.

Dans chaque catégorie de roches, la propagation de la zone bleuie se fait de plus en plus lentement, mais cette diminution de vitesse est moins marquée pour les roches qui étaient primitivement les plus imperméables. Par exemple, au bout d'une dizaine de jours, les aplites leucocrates du Limousin sont pénétrées à peu près jusqu'à la même profondeur (environ 1 cm) que les granites normaux. Pour les roches microlithiques, le retard semble subsister.

On peut interpréter ainsi l'ensemble des faits qui viennent d'être exposés :

Les roches les plus résistantes aux effets d'un climat sec sont précisément celles qui absorbent l'eau le plus lentement : roches éruptives à

deux temps de consolidation, granite à grains fins, aplites leucocrates. Leur immunité s'explique par le fait que la durée de l'imbibition par les averses est nécessairement brève. Les roches les plus sensibles à la désintégration granulaire seront donc les plus hygrophiles. Dans les climats méditerranéens, la saison pluvieuse est plus longue, mais c'est aussi la saison froide. Le maximum de décomposition s'opère dans les saisons intermédiaires, lors des dernières averses de printemps ou des premières averses d'automne, qui sont de courte durée. Dès qu'une zone de roches « imperméables » est mise en saillie, le phénomène s'accentue automatiquement, la durée de l'imbibition étant plus brève sur les versants raides.

Au contraire, dans un climat constamment chaud et humide, les roches, surmontées d'un sol, sont baignées dans l'humidité pendant toute l'année, et le facteur différentiel de la perméabilité voit ses effets presque complètement effacés. On s'explique que les formes dues à l'érosion sélective s'estompent ou sont déterminées par d'autres facteurs : composition chimique et surtout espacement des diaclases. Sous les climats à saison sèche, dont les pluies tombent en été, le facteur de la vitesse d'imbibition est également moins important, puisque coïncident la saison humide et celle des hautes températures.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la présence de la ludwigite dans un contact pyrénéen.* Note de M. **Gérard Guitard**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Dans les Pyrénées-Orientales, il existe des cipolins dans les gneiss (embrèchites) ou dans les micaschistes. Au pic de Costabonna (2 464 m) à l'Ouest de la Preste, ces cipolins sont au contact du granite. En étudiant la zone métamorphique du versant français pendant l'été 1951, j'ai constaté la présence de la ludwigite, borate de fer et de magnésium.

Le granite à biotite passant localement à un granite à deux micas à tendance aplitique, détermine dans les calcaires dolomitiques la formation d'un massif de « skarn » où domine l'andradite (s'isolant en beaux rhombododécaèdres dans des géodes) associé au diopside hédenbergite souvent ouralitisé, à l'idocrase, à la wollastonite, à la hornblende. Des amas de magnétite constituent des ségrégations marginales au contact du granite et du skarn. Elles sont riches en apatite et la scheelite s'y rencontre en petits éléments disséminés. Ce dernier minéral a été détecté à la lampe à ultraviolet grâce à l'obligeance de M. J. Lougnon. Dans les calcaires, les parties magnésiennes ont suscité la formation de trémolite, spinelle (pléonaste), clinohumite, chondrodite, forstérite, phlogopite, chlorite, antigorite, brucite, répartis en lits ou filonnets parfois capricieusement contournés; alors que dans les parties calciques, il s'est formé du grossulaire, du

diopside, de la zoïzite. Des petits nodules de magnétite, pyrrhotine et pyrite, s'y observent. Cet ensemble est recoupé par des filons de quartz minéralisés aux épontes par chalcopyrite et pyrite, et traversés de fentes où ont cristallisé grossulaire, épidote, clinozoïzite, sphène, adulaire, chlorite, quartz et calcite.

La ludwigite apparaît dans le calcaire au voisinage des amas de magnétite associée à une chondrodite jaune pâle sous forme de lits noirâtres. Une surface fraîche montre le minéral formant des croûtes fibro radiées et s'isolant parfois en sphérules. Il est constitué par de fines aiguilles d'un noir soyeux atteignant 1 à 3 mm. En lumière transmise, le minéral constitue des masses opaques à la périphérie hérissée d'aiguilles ou des agrégats fibroradiés délicats. Certains éléments sont transparents seulement sur leur bord et rarement dans leur totalité. On constate alors le fort relief du minéral, qui est dispersif, le pléochroïsme énergique : ng brun, np vert, l'extinction droite avec ng parallèle à l'allongement. Plus propice à l'étude du minéral, la lumière réfléchie décompose les parties opaques en éléments allongés souvent déformés, flabelliformes. En dépit d'un polissage soigné, il existe des figures d'arrachement en triangles allongés. Les extinctions sont nettes, de même que le pléochroïsme de réflexion dans l'air : gris bleu, perpendiculaire à l'allongement; gris plus clair parallèlement. La polarisation se fait dans des tons assez élevés, gris ardoise un peu violacé avec quelques réflexions internes rouges. La présence de sections transversales, mm = 89° est un bon élément de diagnose. Le pouvoir réflecteur estimé par comparaison est de l'ordre de 0,12.

Deux spectres d'émissions juxtaposés ont été faits par A. Sandréa. 15 mg de ludwigite de Resbanya et 15 mg du minéral de Costabonna. Les spectres sont identiques quant aux éléments de base, soit bore, fer, magnésium. Le minéral de Resbanya montre des traces de calcium, baryum, strontium et zinc; dans les fibres de Costabonna apparaissent surtout, calcium, manganèse et zinc. Selon l'analyse spectrale, les deux corps sont les mêmes. La nature du minéral a été établie chimiquement par C. Guillemin.

La ludwigite est connue dans les contacts d'un petit nombre de localités : Norberg (Suède), Rezbanya (Banat), Suian (Corée), et récemment Philipsburg (Montana) [1] et Broadford (Skye) [2]. Dans ces gisements, elle est toujours associée à la magnétite et souvent accompagnée d'autres borates qu'une étude plus détaillée décélera peut-être dans le gîte pyrénéen.

Ainsi, au pic de Costabonna, la présence dans les contacts de minéraux

---

(1) W. T. Holser, *Bull. Geolog. Soc. Amer.*, 61, 1950, p. 1053-1090.
(2) C. E. Tilley, *Mineral. Mag.*, 214, 1951, p. 621-663.

fluoro-borés montre « la liaison indissoluble existant entre la production des phénomènes pneumatolytiques et le métamorphisme de contact lui-même » (A. Lacroix).

ALGOLOGIE. — *Sur la reproduction sexuée de l'*Halimeda Tuna (*Ell. et Sol.*) *Lamour. f.* platydisca (*Decaisne*) *Barton*. Note de M. **Jean Feldmann**, présentée par M. Roger Heim.

Cet *Halimeda* dioïque, produit, dans des vésicules gamétogènes où s'accumule le contenu de leur appareil végétatif. des gamètes anisogames, pourvus ou non de stigma. Lors de leur émission, le contenu de la plante se vide à l'extérieur. Cette holocarpie et l'anisogamie peu prononcée des gamètes, comparables à ce qui a lieu chez les *Caulerpa*, confirment la réunion de ces deux genres dans un ordre distinct des Siphonales s. str. : les Caulerpales.

Nos connaissances sur la reproduction des Udotéacées n'ont guère progressé depuis les observations, datant de près d'un siècle, de Derbes et Solier [1] sur l'*Halimeda Tuna*. Ces auteurs ont décrit la formation, à la périphérie des articles discoïdes de l'Algue, de touffes de filaments portant de nombreuses vésicules piriformes à l'intérieur desquelles se forment des zoïdes biflagellés, dont la nature sexuée ou non était inconnue et qui sont, en réalité, des gamètes.

Ayant récolté, le 25 août 1951 à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales), plusieurs individus fertiles d'*Halimeda Tuna* f. *platydisca*, j'ai pu constater, tout d'abord, qu'au moment de la formation des vésicules gamétogènes, bien conformes à la description de Derbes et Solier, presque tout le contenu des filaments siphonés de l'Algue et notamment les plastes (chloroplastes et amyloplastes) s'accumulent dans les vésicules gamétogènes; les filaments végétatifs vidés de leur contenu ne renferment plus que quelques rares grains d'amidon et d'assez nombreux cristalloïdes protéiques. L'appareil végétatif de l'Algue, ainsi vidé, apparaît alors d'un blanc éclatant, tranchant sur le vert intense des vésicules gamétogènes. Celles-ci restent en communication ouverte avec l'appareil végétatif et ne se ferment jamais à la base par une cloison, comme c'est le cas pour les gamétocystes de *Codium*. A l'intérieur de ces vésicules, se différencient, progressivement et simultanément pour toute la plante, des gamètes biflagellés de deux sortes : chez certains individus, caractérisés par la teinte brune que prennent les vésicules gamétogènes, les gamètes, de forme ovoïde, mesurant 7 à 8 μ de long et 3 à 4 μ de large, renferment généralement trois chloroplastes très petits et un stigma en forme de croissant vers leur partie postérieure. D'autres individus produisent des vésicules gamétogènes d'un vert franc très intense qui renferment des gamètes moins allongés que les

(1) *Académie des Sciences*, suppl. aux *Comptes rendus*, p. 1-120, pl. 1-23, Paris, 1856.

précédents (5 à 6 μ de long), également pourvus de chloroplastes, mais sans stigma.

L'émission des gamètes se produit simultanément pour tous les individus, le matin de très bonne heure. Tout le contenu des vésicules se répand dans l'eau de mer, formant un nuage dense au sein duquel les gamètes nagent parmi les grains d'amidon et les cristalloïdes protéiques qui n'ont pas été utilisés pour leur formation. Les zoogamètes ne présentent aucun phototactisme et cessent rapidement de se mouvoir. Ayant séparé, dans des cristallisoirs différents, les individus producteurs de l'un ou l'autre type de gamètes et n'ayant pu mettre assez tôt en contact les gamètes des deux sexes, je n'ai pu observer leur copulation.

La formation des gamètes chez l'*H. Tuna* s'effectue donc d'une manière très différente de celle des *Codium* dont on les rapprochait autrefois. Elle ressemble, par contre, beaucoup à celle décrite chez les *Caulerpa*. Chez ces Algues, en effet, il y a également holocarpie, c'est-à-dire transformation en gamètes et émission à l'extérieur de tout le contenu de la fronde siphonée. De même, l'anisogamie peu prononcée de l'*Halimeda* se rapproche beaucoup de celle qui a été signalée par Iyengar (2) chez le *Caulerpa racemosa* var. *uvifera* où les gamètes mâles sont dépourvus de stigma alors que les gamètes femelles en possèdent un.

Cette concordance dans le mode de reproduction sexuée entre le genre *Halimeda* et le genre *Caulerpa*, justifie le rapprochement que j'ai proposé antérieurement (3), d'après leur caractère cytologique commun (hétéroplastie), des deux familles des Udotéacées et des Caulerpacées en un ordre distinct des Siphonales s. str. : l'ordre des Caulerpales.

PÉDOLOGIE. — *Influence de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur le développement de l'*Azotobacter *dans le sol.* Note de Mlle **Georgette Vindard** et M. **Philippe Daste**, présentée par M. Raoul Combes.

Le 2.4-D, utilisé en agriculture comme désherbant, ne présente pas d'action nocive vis-à-vis des *Azotobacter* lorsqu'il est employé aux doses habituelles de la pratique agricole.

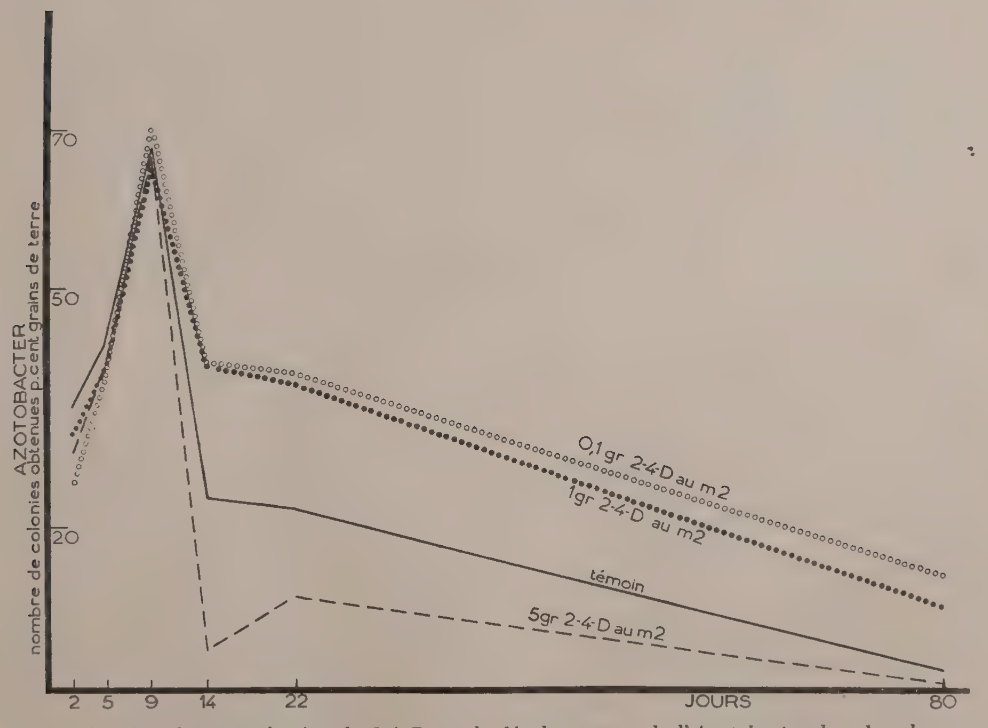
Les agronomes ont rarement étudié l'influence que peuvent avoir, sur les bactéries du sol, les substances toxiques employées en agriculture. Cette étude mérite d'être entreprise, notamment dans le cas des désherbants tels que l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D). La présente Note relate l'action qu'exerce le sel de sodium de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur les *Azotobacter*.

---

(2) *Indian Bot. Soc.*, 18, nos 4-6, 1940, p. 191-194.

(3) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 752.

Technique. — Une terre tamisée et homogénéisée dont la fertilité initiale en *Azotobacter* était de 46 %, fut répartie dans quatre séries de dix boîtes de Pétri chacune, à raison de 50 g de terre par boîte. Chaque boîte fut arrosée en une seule fois avec 30 cm³ d'une solution aqueuse de sel de sodium du 2.4-D, dont la concentration était calculée de manière à obtenir des doses de 0,1, 1 et 5 g : m² pour les trois premières séries (soit 1 kg : ha, 10 kg : h, 50 kg : h). Les boîtes de la quatrième série, destinée à servir de témoin, ont reçu chacune 30 cm³ d'eau ordinaire. Toutes les boîtes furent conservées ensemble de façon à être soumises aux mêmes conditions externes. Des prélèvements furent effectués dans les boîtes de chaque lot à des intervalles variables, afin d'évaluer leur teneur en *Azotobacter.* Pour titrer la bactérie, nous ensemencions des plaques de silico-gel à la mannite au moyen de la terre prélevée selon la « méthode des grains » et nous dénombrions ceux donnant lieu à l'apparition d'une colonie d'*Azotobacter* [1].



Courbe résumant l'action du 2.4-D sur le développement de l'*Azotobacter* dans le sol.

Les résultats définitifs de chaque série furent traduits en pourcentages et consignés dans le diagramme ci-dessus.

---

[1] Ce silicogel fut préparé suivant une variante de la technique de Winogradsky mise au point par Ph. Daste et R. Heller (*Rev. gén. Bot.*, 58, 1951, p. 393-412).

Résultats. — La terre simplement humectée, présente le diagramme habituel de fertilité en *Azotobacter*, avec un maximum correspondant aux conditions optimales d'humidité, de température et d'aération. La courbe montre un sommet suivi d'une chute assez rapide. Les échantillons traités au 2.4-D présentent des diagrammes analogues à celui correspondant au témoin jusqu'au 9e jour de l'expérience. La richesse en *Azotobacter* est très sensiblement égale à celle de la terre non traitée. Mais à partir du 14e jour, un effet léthal apparaît dans la série ayant reçu une dose correspondant à 5 g de 2.4-D par mètre carré, tandis que dans le cas de terres traitées avec des doses égales ou inférieures à 1 g : m² (d'autres essais donnant des résultats identiques furent faits avec des doses de 0,2 et 0,5 g : m²), on constate une légère stimulation du développement des *Azotobacter* par rapport au témoin.

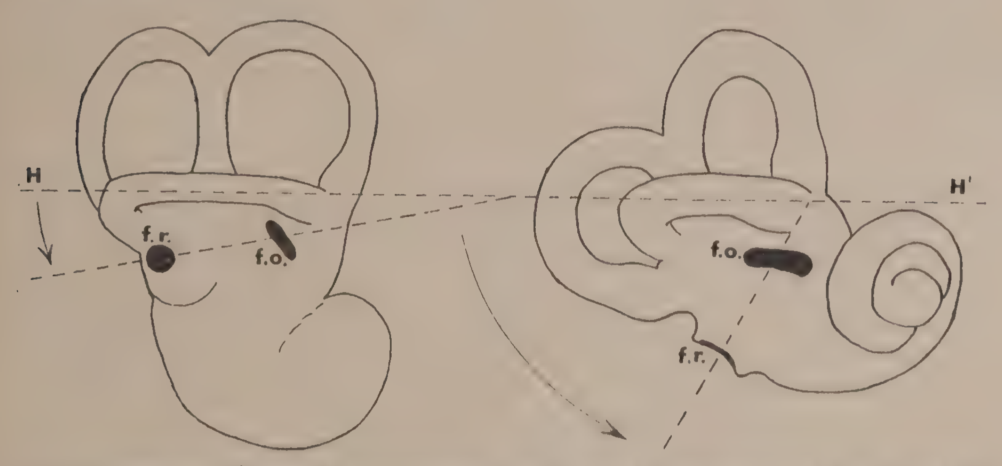
Ce fait surprenant nous a suggéré que l'*Azotobacter* pourrait utiliser le 2.4-D comme source de carbone. Des expériences sont en cours en vue de vérifier cette hypothèse.

Quoi qu'il en soit, du point de vue de l'agronomie pratique, on peut affirmer que le 2.4-D n'est pas nocif pour les *Azotobacter* aux doses couramment utilisées pour le désherbage des champs de céréales.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Le point central de la rotation occipitale dans la série des Mammifères.* Note de MM. **Jean Anthony** et **Roger Saban**, présentée par M. Louis Fage.

On sait, depuis fort longtemps, qu'au cours de son évolution le télencéphale mammalien se développe en s'enroulant d'avant en arrière, puis de haut en bas autour du seuil des hémisphères cérébraux. Son bord postérieur, à partir des Carnivores, vient buter au cours de ce mouvement contre la pyramide pétreuse, en regard de la dépression profonde qui loge le *paraflocculus* et que l'on nomme *fossa subarcuata*. Ainsi que l'un de nous l'a montré (J. Anthony, 1946), celle-ci se comporte dès lors comme un centre secondaire de rotation autour duquel se déploiera le lobe occipital chez les Mammifères supérieurs. A. Delattre (1948, 1949, 1950) a récemment fixé, d'autre part, sous le nom de « bascule occipitale », les déplacements osseux qui correspondent à ces modifications encéphaliques. Ils paraissent également centrés sur la *fossa subarcuata*. Mais à l'intérieur même de la pyramide pétreuse, et plus précisément au niveau de l'oreille interne, il avait été, jusqu'à présent, très délicat de saisir les répercussions de ces deux phénomènes conjugués. On connaissait néanmoins les rapports étroits que contractent les parois de la *fossa subarcuata* avec le labyrinthe osseux : la paroi inférieure, ou plancher, contient, dans son épaisseur,

le canal semi-circulaire externe, dont L. Girard (1911) a souligné, le premier, l'orientation relativement stable et la nécessité physiologique de cette stabilité dans l'équilibration; les parois antérieure et supérieure s'inscrivent dans la courbe même du canal semi-circulaire supérieur. Précisément à cause de ces rapports, la *fossa subarcuata* et son contenu semblent placés dans un espace « mécaniquement mort », ce qui confirmerait le rôle de pivot qu'on peut leur attribuer. Nous nous sommes attachés à en apporter la démonstration en prenant un certain nombre de points de repère, non plus à distance sur l'encéphale ou l'endocrâne, mais sur le labyrinthe osseux lui-même *tout autour de la fossa subarcuata* et en examinant dans quelle mesure ces points de repère se déplacent ou demeurent fixes dans la série des Mammifères.



Labyrinthe osseux de l'Écureuil à gauche, et celui de l'Homme à droite, ramenés à une même taille. HH', plan horizontal passant par le canal semi-circulaire externe; f. o., fenêtre ovale; f. r., fenêtre ronde. Les flèches indiquent le sens de la rotation.

Nous avons considéré dans ce but les Rongeurs, les Cervidés, les Carnassiers, les Anthropoïdes et l'Homme. Nos observations nous ont amenés aux conclusions suivantes : 1° L'orientation du canal semi-circulaire supérieur ne varie pas appréciablement. 2° Le canal semi-circulaire postérieur est fortement déporté en arrière puis en bas, lorsque l'on s'élève vers l'Homme. A. Delattre l'avait déjà noté. Tout spécialement, l'extrémité ampullaire de ce canal s'abaisse considérablement. 3° Le canal semi-circulaire externe reste fixe dans sa moitié antérieure; sa moitié postérieure, au contraire, se laisse quelque peu entraîner dans le mouvement de rotation. 4° Les orifices par lesquels le labyrinthe osseux communique avec l'oreille moyenne, c'est-à-dire la fenêtre ronde et la fenêtre ovale, sont refoulés, le premier de haut en bas, le second de bas en haut; en ce qui concerne ce dernier, il s'agit surtout d'une mobilisation de son extrémité antérieure; le déplacement des fenêtres peut être chiffré d'une manière

très simple, en mesurant l'angle que forme une droite passant par leur milieu avec la direction de la moitié antérieure, fixe, du canal semi-circulaire externe; cet angle mesure 10° chez l'Écureuil, 22° chez les Cervidés; puis il s'élève de 27 à 30° chez les Carnassiers, à 40° chez les Anthropoïdes, pour atteindre enfin 60° dans l'espèce humaine. 5° La deuxième portion de l'aqueduc de Fallope, qui passe entre la moitié antérieure du canal semi-circulaire externe et la fenêtre ovale, est fixe.

En définitive, la *fossa subarcuata* et le *paraflocculus*, ainsi que la moitié antérieure du canal semi-circulaire externe, sur laquelle ils sont placés, constituent bien le centre anatomique de la rotation occipitale du cerveau et de la « bascule occipitale » du crâne. Dans le problème capital de l'orientation du crâne, encore incomplètement résolu, ces faits apportent une lumière nouvelle, en justifiant l'utilisation de la méthode d'orientation vestibulaire proposée naguère par A. Delattre et dont l'exactitude n'avait pu, jusqu'à présent, être démontrée.

PHYSIOLOGIE. — *La synthèse de l'hémoglobine au cours des régénérations sanguines.* Note (*) de MM. **Pierre Brocq** et **Théodore Stephanopoli**, présentée par M. Léon Binet.

Les petites hématies qui se répandent dans les vaisseaux dès le début des phénomènes de réparation, en général à l'issue de la « crise hématoblastique », et qui résultent d'un bourgeonnement des Erythrocytes adultes, manifestent un pouvoir de synthèse propre à leur capacité de développement : elles paraissent aptes à élaborer au sein du milieu nutritif où elles prennent naissance la protoporphyrine qui conduit aux enzymes hématiniques et à l'hémoglobine.

Dans un sang normal en voie de réparation, le relèvement du taux de l'hémoglobine n'est point parallèle à l'accroissement du nombre des globules rouges, il est régulièrement plus tardif, et la diminution de la *valeur globulaire* durant les premières phases de la réparation traduit ce phénomène classique. La valeur globulaire s'abaisse de façon très précoce, parfois, à l'issue ou même au départ de la crise hématoblastique. Hayem expliquait la singularité de ce fait par une transformation des « hématoblastes » en petites hématies peu chargées d'hémoglobine [1].

Il est certain que les éléments de nouvelle formation, quelle que soit leur origine, n'ont pas une charge normale de pigment.

De récentes analyses physiques et chimiques permettent de constater que la matière colorante du sang dans les anémies secondaires ou hypochromes subit des modifications fonctionnelles, qu'elle se rapproche pour

---

(*) Séance du 12 novembre 1951.

(1) *L'Hématoblaste*, Presses universitaires de France, 1923.

une part de l'hémoglobine fœtale, et n'apparaît plus homogène ([2]). Les traitements antianémiques soulignent, d'autre part, un accroissement de protoporphyrine libre dans les Érythrocytes du sang qui se régénère, et il appert que cette protoporphyrine libre globulaire résulte d'un processus normal de synthèse ([3]), dont le siège dans les organes hémopoïétiques, ainsi que celui de l'hémoglobine nouvelle ou modifiée, est inconnu.

Nous observons qu'au contact de l'oxygène de l'air les Érythrocytes anucléés du sang de l'Homme et des Mammifères présentent à maturité un phénomène régulier de dédoublement, qui est *l'équivalent d'un bourgeonnement cellulaire*, et qui éclaire l'origine des *microcythémies* ([4]). La reproduction par bourgeonnement de ces éléments autonomes trouve une complète homologie dans une culture des Érythrocytes nucléés des Ammamaliens ([4]). Le nombre des microcytes augmente constamment dans tout échantillon de sang frais conservé en milieu isotonique et nutritif, hors de l'organisme, et l'importance de cette microcytose est en rapport avec le régime aérien, qui apparaît nécessaire aux synthèses pigmentaires.

La filiation des nouvelles hématies est décelée par une série d'états évolutifs dont le lien surgit à la lumière des variations de l'activité des ferments hématiniques, principalement des peroxydases. A l'état naissant, le bourgeon érythocytaire se signale par un système enzymatique semblable à celui que possède le globule matriciel au niveau du pôle bourgeonnant. La teneur en peroxydases, alors maxima, diminue à mesure que le petit globule évolue et s'accroît en se recouvrant du pigment respiratoire.

A la surface des Érythrocytes nucléés des Vertébrés ovipares, la transformation progressive du chromogène ou de la matière de l'hématine-ferment vers le stade d'hémoglobine est manifeste de la périphérie du cytoplasme vers le centre et jusqu'au niveau de l'appareil nucléaire. Les cellules les plus évoluées montrent quelquefois une modification totale de leur équipement peroxydasique; le noyau lui-même subit la transformation enzymatique et acidophile, il n'est pas rare qu'il disparaisse à l'extrême limite du développement, la cellule se montrant alors uniformément recouverte d'hémoglobine, à l'instar de l'hématie des Mammaliens.

Le processus de pigmentogénèse que nous distinguons dans le développement des microcytoses expérimentales a été constaté ailleurs sous un semblable aspect biochimique ([5]). Marcel Prenant remarqua chez certains animaux

---

([2]) P. Bicart, *Th. méd. Strasbourg*, 1929; S. Chapira, J.-Cl. Dreyfus et J. Kruh, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1614.

([3]) H. Bénard, A. Gajdos et Y. Canivet, *Le sang*, **20**, 1949, p. 289 et *C. R. Soc. Biol.*, **144**, 1950, p. 38 et 685; A. Gajdos, *Rev. d'Hématol.*, **6**, n° 2, 1951 p. 197.

([4]) P. Brocq et Th. Stephanopoli, *Soc. franç. d'Hématol.*, 1950; P. Brocq et Th. Stephanopoli, *Comptes Rendus*, 1950, **233**, p. 325.

([5]) M. Prenant, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **17**, n°s 8-10, 1921.

inférieurs que beaucoup de cellules à pigment représentent le terme d'une évolution des cellules à peroxydases. Des constatations analogues ont été faites dans les tissus pigmentaires des Végétaux. L'évolution de la matière peroxydasique des Érythrocytes objective avec le plus de netteté ce mode intracellulaire de maturation, qui s'avère très général.

Il nous est également possible de saisir une production de protoporphyrine *in vitro*, et d'en fixer le siège au sein des globules qui naissent par bourgeonnement des Érythrocytes adultes. Les hématies de petite taille, sphériques et d'aspect évolutif, se caractérisent par une réfringence particulière, qui, en l'espèce, est bien révélatrice de la concentration de la substance chromogène, et que le microscope à fluorescence permet assez facilement d'évaluer. Le sang conservé accuse après deux à trois jours un accroissement de protoporphyrine libre globulaire; la synthèse de ce pigment est plus marquée si nous ajoutons au milieu de conservation des éléments nutritifs : cela est particulièrement remarquable avec addition de facteurs de croissance du type de l'acide folique ou de la vitamine B_{12}, ainsi que l'ont bien établi, d'autre part, D. Shemin et D. Rittenberg en Amérique [6], H. Bénard et A. Gajdos en France [7].

Quant aux modifications de l'hémoglobine qui sont observées au cours des anémies secondaires, et chez l'embryon, ou à la naissance [8], il nous est désormais possible d'en saisir la signification en les situant dans le cadre d'une *maturation aérobie*, dont la protoporphyrine marque le départ et l'oxyhémoglobine ou la méthémoglobine l'aboutissement.

La formation des pigments respiratoires s'affirme biologiquement inséparable d'une évolution de la matière enzymatique qui resurgit ou se concentre dans le bourgeon des Érythrocytes; la synthèse de l'hémoglobine se révèle intra-vasculaire au cours des régénérations sanguines : elle a ainsi pour siège le bourgeon érythrocytaire, qui s'identifie à l'hématoblaste de Hayem et dont une exceptionnelle faculté d'assimilation conditionne la puissance de développement dans la circulation générale.

CYTOLOGIE. — *Le spermatozoide de* Neoheegeria verbasci (*Osborn*) (*Insecte-Thysanoptère*). Note (*) de Mlle **Odette Tuzet** et M. **André Bournier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'un de nous ayant commencé une étude de la Biologie et de la Cytologie de la reproduction des Thysanoptères, nous avons été amenés à

---

[6] *J. biol. Chem.*, 159, 1945, p. 567; 166, 1946, p. 621.

[7] H. Bénard, A. Gajdos et Me M. Gadjos-Török, *C. R. Soc. Biol.*, **144**, 1950, p. 1488.

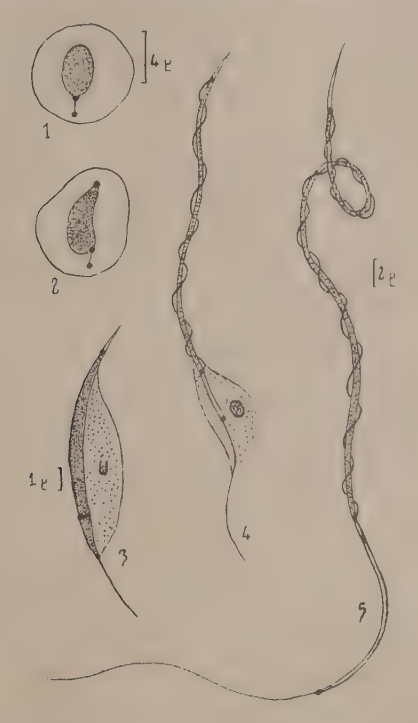
[8] J. Roche et J. Derrien, *Ier Congrès international de Biochimie*, Cambridge, 19-25 août 1949 et *C. R. Soc. Biol.*, **142**, n°s 15-16, 1948, p. 1001.

(*) Séance du 12 novembre 1951.

étudier la spermatogenèse de l'espèce bisexuée *Neoheegeria verbasci* (Osborn).

Nous donnerons seulement ici la description du spermatozoïde et des stades de la spermiogenèse nécessaires à la compréhension de la structure de la spermie.

Les spermatozoïdes forment, dans les voies différentes, des faisceaux dans lesquels ils sont disposés parallèlement. Chaque filament spermatique est sinueux, aussi le faisceau tout entier a l'aspect d'une chevelure ondulée.



Un spermatozoïde (*fig.* 5) montre, à sa partie antérieure, un acrosome effilé, de 5 μ environ de longueur. A la base de l'acrosome est un centrosome antérieur, mais qui ne semble pas donner naissance à un stéréocil. Ce centrosome antérieur, distinct du groupe centriolaire postérieur, se voit déjà dans les jeunes spermatides (*fig.* 2). L'acrosome se forme ici comme dans presque toutes les spermiogenèses par une sécrétion de l'idiozome dont le reliquat se localise ensuite dans le cytoplasme résiduel (*fig.* 3 et 4). Il sera rejeté avec la larme de cytoplasme résiduel.

La tête chromatique est mince et mesure 45 μ de long environ. Un filament chromatique externe est enroulé autour de cette tête. Il est souvent détaché de son support par les fixateurs et prend alors l'aspect d'une membrane ondulante. Nous avons observé la genèse de ce filament latéral.

Le groupe centriolaire postérieur, d'abord placé comme dans le cas normal à la partie postérieure du noyau (*fig.* 1), devient ensuite latéral

(*fig.* 2). C'est dans cette position que le centrosome proximal donne naissance au filament chromatique. Celui-ci, d'abord appliqué à la surface de la tête (*fig.* 3), s'enroulera en spirale autour de celle-ci, car son allongement est plus rapide que celui de la masse de chromatine (*fig.* 4).

Le segment mitochondrial de la spermatide, d'abord court (*fig.* 3), s'allongera peu à peu. Il mesure environ 20 μ dans le spermatozoïde. Un flagelle caudal issu du centrosome distal lui fait suite.

Les Thysanoptères étaient classés par Handlirsch (in Kükenthal, 1926-1930) dans le superordre des *Orthoptera*; Pesson (in *Traité de Zoologie* de Grassé, 1951) est plus réticent sur les affinités des Thysanoptères.

Nous nous sommes demandé si la structure du spermatozoïde pouvait nous éclairer sur ces affinités.

Le spermatozoïde de *Neoheegeria verbasci* est bien différent de celui des Hémiptères (*Velia-Geris*) qui, d'après le travail de Poisson (1936), serait caractérisé par l'extrême allongement de l'acrosome à la base duquel est le noyau très condensé, enclavé dans le corps postnucléaire. Au contraire, le spermatozoïde des Orthoptères, comme celui de *Pamphagus marmoratus*, que nous avons nous-même étudié, montre un acrosome effilé avec centrosome antérieur, une tête et un segment intermédiaire filiformes prolongés par le flagelle caudal. Mais le spermatozoïde de *Neoheegeria verbasci* possède, en outre, un filament chromatique extérieur à la tête, structure qui fait de la spermie des Thysanoptères un spermatozoïde d'allure spéciale.

Dans les testicules et voies déférentes de *Neoheegeria verbasci* (Osb.), les spermatozoïdes sont tous semblables. Nous n'avons pas vu de spermatozoïdes anormaux dans nos préparations. Les mitoses de maturation (dont nous n'avons pu avoir jusqu'à présent assez d'images pour en faire une étude précise) semblent montrer la formation à la première mitose d'une cellule abortive qui dégénérera. La suite de la spermatogenèse sera normale pour les éléments restants.

NUTRITION. — *Les effets généraux et l'action stérilisante du cholestérol ajouté à un régime riche en acides gras polydésaturés.* Note (*) de Mme **Jeanine Raulin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'addition de cholestérol à un régime riche en acides gras polydésaturés conduit à des accidents multiples : elle entraîne une forte mortalité, provoque des troubles divers, dont une grave atteinte de l'œil, et conduit à la stérilité absolue par suite de résorption des fœtus.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons rapporté l'action galacto-

(*) Séance du 22 octobre 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 351.

gène du cholestérol ajouté à un régime de référence du Rat blanc contenant de la margarine et du lard comme source lipidique. Recherchant si cette propriété était constante quelle que soit la nature des graisses alimentaires, nous avons étudié les effets d'addition de cholestérol à des régimes riches en acides gras polydésaturés, en l'espèce les acides gras totaux de l'huile de tournesol.

Le régime de base avait la composition suivante (en pour cent) : caséine dévitaminée 30, sucre 48, acides gras totaux du tournesol 15, mélange salin d'Osborne-Mendel 5, papier 2. A chaque kilogramme de ce mélange, on ajoutait : 20 mg de B_1, B_2, B_6, PP, 40 mg de pantothénate de Ca, 200 mg d'inositol, 1 mg d'acide folique, 0,2 mg de biotine, 500 mg de choline, 20 mg de tocophérol et 5 mg de vitamine K. Les facteurs A et D étaient administrés directement sous forme d'un concentré titré.

Deux séries de 8 femelles pesant au départ 37 g ont été soumises, soit au régime de base seul, soit au régime surchargé en cholestérol à raison de 3 %. L'expérience a duré 178 jours, dont 117 jours ont été consacrés à l'étude de la croissance et le reste à celle de la reproduction.

État de santé. — Les animaux placés au régime de base ont toujours été en bonne santé et l'on n'a enregistré aucune mortalité pendant la croissance. Au contraire, les sujets recevant du cholestérol présentent très précocement des troubles divers. Dès le 2e jour, ils sont tous pris de diarrhée et ont un aspect repoussant de maigreur et de saleté. Au 3e jour, 3 femelles sur 8 sont mortes. Les autres paraissent condamnées. Cependant, après une période stationnaire de quelques jours, la croissance reprend, la fourrure redevient normale. Néanmoins, 3 femelles sur les 5 restantes présentent un signe oculaire très curieux : la couleur rouge de l'œil commence par foncer, puis l'aspect devient vitreux, enfin l'œil semble totalement envahi par une substance laiteuse. L'examen histologique, poursuivi par Jacques Mawas, montre qu'en fait il s'agit d'une très grave cataracte. Nous ne faisons ici qu'en signaler l'existence, poursuivant l'étude de son évolution et de sa signification nutritionnelle.

Croissance. — Après avoir surmonté les troubles initiaux, les survivants du lot placé au cholestérol reprennent du poids et leur courbe de croissance rejoint, vers le 15e jour, celle des témoins. Au 117e jour, les observations se résument ainsi :

Régimes.	Survivants (%).	Poids moyen d'un rat.	Gains de poids moyens par jour et par rat.
Régime de base	100	196	1,35
Id. + 3 % de cholestérol	62	186	1,27

Désireux de confirmer ces résultats, nous avons à nouveau soumis deux séries de 5 femelles aux régimes précédents. Les animaux sans cholestérol ont une croissance normale (3,2 g par jour) pendant les 43 premiers jours.

Ceux qui en ingèrent présentent des troubles gastro-intestinaux, un des sujets meurt le 6e jour, un autre est atteint de dégénérescence de l'œil.

Reproduction. — Le cycle estral est assez irrégulier dans les deux lots, mais sans tendance à l'estrus ou au diestrus permanent. Toutes les femelles ont accepté le mâle et ont été fécondées (signe placentaire). Dans la série témoin, elles ont toutes mis bas des portées variant de 3 à 11 petits. Sur les 53 naissances, il y avait 8 mort-nés; 31 petits sont arrivés au sevrage. Dans la série surchargée en cholestérol, aucune femelle n'a été jusqu'à parturition, tous les fœtus ayant été résorbés *in utero* comme le montrent les traces assez peu nombreuses relevées à l'autopsie.

Métabolisme. — L'addition de cholestérol conduit à un foie gras très accusé (le foie est blanc) et à une diminution considérable des graisses abdominales. Pour permettre la comparaison et comme toutes les femelles au cholestérol avaient avorté, nous avons choisi des mères du lot témoin n'ayant pas allaité.

Régimes.	Poids moyen du foie (g).	Poids moyen des graisses abdominales (g).
Régime de base	7,120	12,981
Id. + 3 % cholestérol	14,850	4,048

L'effet d'une surcharge en cholestérol est donc très différent selon la nature des lipides alimentaires. Elle améliore une ration à base de margarine et de lard; par contre, elle s'avère toxique au sens large du mot lorsque le régime contient comme seuls lipides un fort pourcentage d'acides gras polydésaturés.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la 2.3-butanediol-déshydrogénase avec un extrait enzymatique bactérien.* Note de MM. **Jean-Paul Aubert** et **Raymond Gavard**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le 2.3-butanediol et l'acétoïne sont des corps qui existent dans les milieux biologiques les plus divers, et il est rare que la présence de l'un n'entraîne pas celle de l'autre, au moins à l'état de traces. La transformation d'un des composés en l'autre a été rapportée maintes fois avec des bactéries proliférantes ou non proliférantes, mais jamais avec des extraits (1).

La bactérie utilisée est *Neisseria Winogradskyi* isolée du sol par Lemoigne et coll. (2); elle possède la propriété de se développer en milieu synthétique contenant le 2.3-butanediol comme seul aliment carboné (le produit employé est un mélange composé environ de : 90 % de l'isomère meso, 8 % du *d* et 2 % du *l*). Les microbes sont séchés à l'acétone et autolysés dans du tampon phosphaté à pH 7,0. Après traitement au sulfate d'ammonium entre 0,32

(1) *Voir* W. Francke *in Ergebnisse der Enzymforschung*, **10**, 1949, p. 264.

(2) *Ann. Inst. Pasteur* (à paraître).

et 0,70 de saturation, la fraction active est dissoute dans l'eau, puis dialysée pendant une nuit. L'éxtrait ainsi obtenu ne renferme pratiquement plus de coenzyme, il conserve 85 % de l'activité totale de l'extrait brut, son activité rapportée au milligramme d'azote est deux fois plus forte.

L'étude des principales propriétés de la déshydrogénase a été faite à l'appareil de Warburg dans l'air, à pH 7,9 et à 37° avec l'isomère meso.

1. *Système complet.* — La chaîne complète employée est : butanediol, protéine-diphosphopyridine nucléotide (DPN), diaphorase, bleu de méthylène, O_2. L'absence d'un des constituants empêche le fonctionnement du système. Toutefois l'addition de diaphorase n'est nécessaire que lorsque la purification de l'extrait est poussée assez loin. Chaque cupule contient habituellement : tampon phosphaté 0,2 M : 0,4 ml, bleu de méthylène (0,5 %) : 0,4 ml, DPN à 30 % de pureté (0,125 °/₀) : 0,4 ml, extrait (0,9 mg d'azote par ml) : 0,6 ml. La fixation d'oxygène dans ces conditions est 40 μl dans les dix premières minutes, elle diminue ensuite régulièrement. La courbe ne demeure linéaire pendant 20 mn que si l'on ajoute de l'hydroxylamine pour fixer l'acétoïne formée. Le dosage du butanediol et de l'acétoïne ([3]) indique que 1 mol de butanediol est transformée en 1 mol d'acétoïne avec fixation de 1 atome d'oxygène.

2. *Influence du* pH. — La courbe en cloche obtenue présente un maximum à pH 8,4-8,5.

3. *Rôle du phosphate.* — L'activité demeure inchangée lorsque la concentration en phosphate varie de 0,05 M à 1.10^{-5} M.

4. *Pouvoir rotatoire de l'acétoïne formée.* — Par distillation directe $[\alpha]_D^{20} = +77°$ ($c = 0,046$ %); après concentration par formation de la combinaison bisulfitique $[\alpha]_D^{20} = +80°$ ($c = 0,76$ °/₀).

5. *Spécificité.* — L'activité observée pour différents substrats ajoutés à la concentration 0,1 M est : meso 2.3 butanediol : 100, *l* 2.3 butanediol : 100, mélange contenant 75 % de *d* et 25 % de *l* 2.3 butanediol : 100, 1.2 propanediol : 180, 1.3 butanediol : 8, acétoïne : 0, glycérol : 10, glycol : 0, éthanol : 0.

6. *Constante de Michaelis.* — Calculée par la méthode de Lineweawer et Burk ([4]), $K_s = 0,007$ (en molarité).

7. *Inhibition.* — Le taux d'inhibition déterminé par les corps suivants est : acétoïne (0,1 M) : 100 %, acide monobromacétique (0,05 M) : 95 %, fluorure de sodium (0,05 M) et arséniate de sodium (0,05 M) : 20 %, éthyluréthane (0,05 M) et arsénite de sodium (0,03 M) : 0. Le cyanure de potassium (0,02 M) double la valeur de l'activité.

8. *Réversibilité.* — Dans un système comprenant le butanediol, l'enzyme et le DPN, on suit par spectrophotométrie à 340 mμ la formation du DPN réduit.

([3]) M. Hooreman, *Anal. Chem. Acta.*, 3, 1949, p. 606.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

Lorsque l'équilibre est atteint on ajoute l'acétoïne, l'absorption diminue aussitôt très fortement par suite de l'oxydation du coenzyme réduit.

En résumé la réaction réalisée s'écrit :

$$CH_3{-}CHOH{-}CHOH{-}CH_3 + DPN \xrightleftharpoons{\text{déshydrogénase}} CH_3{-}CO{-}CHOH{-}CH_3 + DPNH_2$$

Cette déshydrogénase, par ses propriétés, s'intègre donc parmi les déshydrogénases déjà connues dont le DPN est le coenzyme.

PATHOLOGIE. — *Sur un type de tumeur non provoquée expérimentalement et observée chez la Seiche.* Note de MM. **Antoine Jullien** et **André-Pierre Jullien**, présentée par M. Léon Binet.

Les Seiches présentent exceptionnellement un exemple de tumeurs bénignes consistant en petites surélévations blanchâtres, dures, toujours localisées sur la paroi ventrale du sac viscéral; elles donnent lieu à une réaction leucocytaire faible; leur origine reste énigmatique.

Nous l'avons trouvé sur deux Seiches, récoltées dans la rade de Toulon; c'est, vraisemblablement, une forme nouvelle que l'un de nous, qui a observé des centaines d'exemplaires de cette espèce, n'a jamais rencontrée jusqu'ici. Macroscopiquement (*figure*) ces tumeurs consistent en petites surélévations hémisphériques, dures, non ulcérées, d'aspect blanchâtre et faisant saillie sur la paroi ventrale du sac viscéral; elles sont multiples : cinq sur l'un des exemplaires recueillis (*figure*), quatre sur l'autre, à peu près d'égale grosseur, de quelques millimètres de diamètre. Une dissection assez grossière ne révèle pas, à leur intérieur, la présence d'un corps étranger solide, mais d'un tissu dense, parcheminé qu'on ne peut dilacérer, au scalpel et à l'aiguille, que difficilement.

Les coupes pratiquées au niveau de ces néoformations montrent qu'elles résultent, principalement, d'un épaississement des deux tiers externes du derme; le tiers interne, séparé de la zone précédente par une couche musculaire amincie, n'est pas ou n'est que peu augmenté d'épaisseur.

Le tableau histologique offre les caractères suivants : dans la zone la plus épaisse de la tumeur, on n'observe pas de vaisseaux; la circulation paraît, là, très diminuée. A la périphérie, par contre, il existe de nombreux vaisseaux dilatés, dont la lumière est remplie de leucocytes à granulations éosinophiles. Ces éléments constituent des infiltrats assez nourris et s'étendant jusqu'à une certaine distance dans le derme normal avoisinant. Ces infiltrats sont orientés suivant deux directions préférentielles : sous la couche des iridocystes, pour la traînée leucocytaire externe qui s'amincit rapidement, puis s'arrête; autrement dit, le haut de la tumeur est dépourvu de leucocytes. La seconde infiltration occupe le socle tout entier de la lésion, elle intéresse le tiers interne du derme.

Dans ces deux infiltrats, les leucocytes que l'on peut suivre avec facilité, grâce à la présence, dans leur cytoplasma, de granulations d'un beau rouge (après coloration à l'hémalun-éosine) tendent à se disposer en assises parallèles contiguës, orientées suivant les couches conjonctives et ils montrent plusieurs des stades évolutifs que l'un de nous (¹) a décrits antérieurement : allongement, disparition de l'encoche nucléaire, amorce d'une fusion et d'une disparition des granulations, sans qu'il y ait encore passage à l'élément fibroblaste agranuleux.



Paroi ventrale du sac viscéral d'une Seiche portant cinq tumeurs.
(Photo réduite d'un tiers.)

Dans tout l'espace tumoral, le tissu conjonctif a perdu sa stratification légèrement ondulée normale; il est compact, homogène, piqueté uniformément de fibroplastes qui tendent à prendre une forme moins allongée avec un noyau plus court et plus arrondi.

Le muscle du manteau, sous-jacent à la tumeur, semble au repos et non intéressé, même faiblement, par une migration leucocytaire.

Il semble qu'on ait affaire à une tumeur ayant terminé son évolution, stabilisée et dont le développement, probablement lent, n'a donné lieu qu'à une réaction leucocytaire insuffisante pour en assurer l'énucléation. Les causes de l'apparition de cette lésion nous échappent. Nous signalerons toutefois, qu'au centre de la tumeur, on observe de petits nodules, dont il

(¹) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 526.

est impossible de déterminer strictement l'origine et la structure, mais qui tranchent nettement, par leur coloration rose foncé, sur le conjonctif beaucoup plus clair qui les entoure. On distingue, à leur intérieur, de petits amas de corpuscules tassés les uns contre les autres, sans noyaux apparents, et dont le cytoplasma montre, par endroits, quelques granulations. Mais s'il existe à ce niveau des granulocytes en voie de dégénérescence, ils ne constituent pas l'unique élément des nodules en question.

Au niveau des lésions, la disparition de l'épiderme et des chromatophores explique l'aspect blanchâtre des tumeurs.

A 15 h 40 mn l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique générale, par l'organe de M. **Jean Becquerel**, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Aimé Cotton* :

En première ligne	M. **Pierre Auger**
En seconde ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*	MM. **Eugène Darmois** **Francis Perrin**
En troisième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*	MM. **Alfred Kastler** **René Lucas** **Marcel Pauthenier**.

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de Mme **Irène Joliot-Curie** et de M. **Jean Lecomte**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 18 h 5 mn.

R. C.